

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Juni 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/049892 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25B 3/12 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013236
- (22) Internationales Anmelddatum:
22. November 2004 (22.11.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 55 087.9 24. November 2003 (24.11.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; , 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Str. 1, 67433 Neustadt (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, 67549 Worms (DE). WESSEL, Helge [DE/DE]; Uhlandstr. 9, 68167 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, BE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF A CRYSTALLINE POROUS METAL ORGANIC SKELETON MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG EINES KRISTALLINEN PORÖSEN METALLORGANISCHEN GERÜSTMATERIALS

(57) Abstract: A method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material, containing at least one bidentate organic compound which is coordinately bound to at least one metal ion, in a reaction medium containing the at least one bidentate organic compound, characterized in that at least one metal ion is provided in the reaction medium by oxidizing an anode containing the corresponding metal.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizähnige organische Verbindung, in einem Reaktionsmedium, enthaltend die mindestens eine zweizähnige organische Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsmedium mindestens ein Metallion durch Oxidation einer das entsprechende Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird.

WO 2005/049892 A1

Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials**5 Beschreibung**

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen, porösen metallorganischen Gerüstmaterials. Im Rahmen dieses Verfahrens wird das im Gerüstmaterial enthaltene Metallion zumindest teilweise über anodische Oxidation bereitgestellt. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung das erfindungsgemäß hergestellte Gerüstmaterial an sich sowie bevorzugte Verwendungen, beispielsweise als Speichermedium für Flüssigkeiten und Gase.
- 15 Kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterialien, so genannte "Metal-Organic Frameworks" (MOF) mit bestimmten Poren bzw. Porenverteilungen und großen spezifischen Oberflächen sind gerade in jüngster Zeit Ziel umfangreicher Forschungstätigkeiten.
- 20 So beschreibt beispielsweise die US 5,648,508 mikroporöse metallorganische Materialien, die unter milden Reaktionsbedingungen aus einem Metallion und einem Liganden in Anwesenheit einer Templatverbindung hergestellt werden.
- 25 Die WO 02/088148 offenbart die Herstellung einer Reihe von Verbindungen, die die gleiche Gerüsttopologie aufweisen. Diese so genannten IMOOF (Isoreticular Metal-Organic Framework)-Strukturen stellen monokristalline und mesoporöse Gerüstmaterialien dar, die eine sehr hohe Speicherkapazität für Gase aufweisen.
- 30 Eddaoudi et al., Science, 295 (2002) S. 469-472, beschreiben beispielsweise die Herstellung eines so genannten MOF-5, bei dem ausgegangen wird von einem Zinksalz, d.h. Zinknitrat, wobei zur Synthese des MOF dieses Salz und 1,4-Benzoldicarbonsäure (BDC) in N,N'-Diethylformamid (DEF) gelöst sind.
- 35 Chen et al., Science, 291 (2001) S. 1021-1023, beschreiben beispielsweise die Herstellung eines so genannten MOF-14, bei dem ausgegangen wird von einem Kupfersalz, d.h. Kupfernitrat, wobei zur Synthese des MOF dieses Salz und 4,4',4"-Benzol-1,3,5-triytribenzoesäure (H_3BTC) in N,N'-Dimethylformamid (DMF) und Wasser gelöst sind.
- 40 Im Stand der Technik werden demgemäß für die Herstellung dieser porösen metallorganischen Gerüstmaterialien stets Verfahren beschrieben, in denen das Metallion, an das die Liganden koordinativ gebunden sind, über eine entsprechende Metallsalzlösung bereitgestellt wird, wobei in jedem Fall eine Lösung, die das gelöste Metallsalz

enthält, mit einem Liganden in Gegenwart einer geeigneten Templatverbindung in Kontakt gebracht wird.

Diese Vorgehensweise weist allerdings gravierende sicherheitstechnische Probleme auf, da beispielsweise bei der Herstellung von kupferhaltigen metallorganischen Gerüstmaterialien in der Lösung neben Kupferionen in vielen Fällen auch Nitrat-Anionen vorliegen, die über das Kupfersalz in das Reaktionssystem eingebracht werden. Aus der Synthese resultieren dann hochoberflächige Metallkomplexe in konzentrierten, nitrathaltigen Phasen, wobei in den Phasen außerdem organische Lösungsmittel enthalten sind. Solche Phasen können beim Überhitzen zur spontanen Zersetzung neigen. Verwendet man hingegen statt einer nitrathaltigen Metallsalzlösung eine Lösung auf der Basis von Halogeniden, wie dies im Stand der Technik ebenfalls in vielen Fällen beschrieben ist, so führt dies in der technischen Anwendung zur schnellen Korrosion an Apparatebauteilen, weshalb teure korrosionsbeständige Werkstoffe benötigt werden.

Eine der der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das diese Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wurde durch ein Verfahren gelöst, das von einem völlig andersartigen Ansatz ausgeht und in dem das Metallion, an dem der Ligand des Gerüstmaterials koordinativ gebunden ist, nicht über ein Metallsalz, sondern auf elektrochemischem Weg bereitgestellt wird. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das mindestens eine Metallion im metallorganischen Gerüstmaterial zumindest teilweise über anodische Oxidation in das Reaktionssystem eingebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens 30 zweizähnige organische Verbindung, in einem Reaktionsmedium, enthaltend die mindestens eine zweizähnige organische Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsmedium mindestens ein Metallion durch Oxidation mindestens einer das entsprechende Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird.

Der Begriff "elektrochemische Herstellung", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet ein Herstellverfahren, bei denen die Bildung mindestens eines Reaktionsproduktes mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden ist.

Der Begriff "mindestens ein Metallion", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Ausführungsformen, gemäß denen mindestens ein Ion eines Metalls oder mindestens ein Ion eines ersten Metalls und mindestens ein Ion mindestens eines vom ersten Metall verschiedenen zweiten Metalls durch anodische Oxidation bereit gestellt werden.

Demgemäß umfasst die vorliegende Erfindung Ausführungsformen, in denen mindestens ein Ion mindestens eines Metalls durch anodische Oxidation und mindestens ein Ion mindestens eines Metalls über ein Metallsalz bereit gestellt werden, wobei das
5 mindestens eine Metall im Metallsalz und das mindestens eine Metall, das über anodische Oxidation als Metallion bereit gestellt werden, gleich oder voneinander verschiedenen sein können. Daher umfasst die vorliegende Erfindung beispielsweise eine Ausführungsform, gemäß der das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze eines Metalls enthält und das in diesem Salze oder in diesen Salzen enthaltene Metallion
10 zusätzlich durch anodische Oxidation mindestens einer dieses Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird. Ebenso umfasst die vorliegende Erfindung eine Ausführungsform, gemäß der das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze mindestens eines Metalls enthält und mindestens ein von diesen Metallen unterschiedliches Metall über anodische Oxidation als Metallion im Reaktionsmedium bereitgestellt
15 wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das mindestens eine Metallion durch anodische Oxidation mindestens einer der dieses mindestens eine Metall enthaltenden Anode bereitgestellt, wobei kein weiteres Metall über
20 ein Metallsalz bereitgestellt wird.

Demgemäß umfasst die vorliegende Erfindung eine Ausführungsform, gemäß der die mindestens eine Anode ein einziges oder zwei oder mehr Metalle enthält, wobei im Falle, dass die Anode ein einziges Metall enthält, dieses Metall durch anodische Oxidation
25 bereitgestellt wird und im Falle, dass die Anode zwei oder mehr Metalle enthält, mindestens eines dieser Metalle durch anodische Oxidation bereitgestellt wird.

Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung eine Ausführungsform, gemäß der mindestens zwei Anoden verwendet werden, wobei die beiden gleich oder verschieden
30 voneinander sein können. Jede der mindestens zwei Anoden kann hierbei ein einziges oder zwei oder mehr Metalle enthalten. Hierbei ist es beispielsweise möglich, dass zwei unterschiedliche Anoden die gleichen Metalle, diese jedoch in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Ebenso ist es beispielsweise im Falle unterschiedlicher Anoden möglich,
35 dass eine erste Anode ein erstes Metall enthält und eine zweite Anode ein zweites Metall enthält, wobei die erste Anode das zweite Metall und/oder die zweite Anode das erste Metall nicht enthält.

Der Begriff "Metall", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfasst sämtliche Elemente des Periodensystems, die über anodische Oxidation auf elektrochemischem Weg in einem Reaktionsmedium bereitgestellt werden können und mit mindestens einer mindestens zweizähnigen organischen Verbindung mindestens ein metallorganisches poröses Gerüstmaterial zu bilden in der Lage sind.

Insbesondere bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Elemente der Gruppen Ia, Ila, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib und Vlb des Periodensystems der Elemente. Unter diesen Elementen sind Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb und Bi bevorzugt. Weiter bevorzugt sind Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Fe, Mn, Ag und Co. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden weiter bevorzugt Cu, Fe, Co, Zn, Mn und Ag. Insbesondere bevorzugt sind Cu, Fe und Zn.

Als Metallionen, die über anodische Oxidation im Reaktionsmedium bereit gestellt werden, sind insbesondere Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} und Bi^{+} zu nennen. Besonders bevorzugt sind Cu^{2+} , Cu^{+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ag^{+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} . Insbesondere bevorzugt sind Cu^{2+} , Cu^{+} , Fe^{2+} ; Fe^{3+} und Zn^{2+} .

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Metallionenquelle eine Kupfer 20 und/oder eine Eisen und/oder eine Zink und/oder eine Silber und/oder eine Mangan enthaltende Anode eingesetzt wird.

Ebenso beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder 25 eine Eisen und/oder eine Zink und/oder eine Mangan enthaltende Anode eingesetzt wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder eine Eisen und/oder eine Zink enthaltende Anode eingesetzt wird.

Der Aufbau der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Anode kann grundsätzlich beliebig gewählt werden, solange gewährleistet ist, dass durch anodische Oxidation das mindestens eine Metallion im Reaktionsmedium zur Bildung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials bereit gestellt werden kann.

Unter anderem bevorzugt sind Anoden in Form eines Stabs und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe wie beispielsweise einer Ringscheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs und/oder einer Schüttung und/oder eines Zylinders und/oder eines Kegels und/oder eines Kegelstumpfs.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung mindestens einer Opferanode durchgeführt. Der Begriff "Opferano-

- de", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet eine Anode, die sich im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens teilweise auflöst. Dabei werden auch Ausführungsformen erfasst, bei denen mindestens ein Teil des sich aufgelösten Anodenmaterials im Lauf des Verfahrens ersetzt wird. Dies kann
- 5 beispielsweise dadurch bewerkstelligt werden, dass mindestens eine neue Anode in das Reaktionssystem eingebracht wird oder gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Anode in das Reaktionssystem eingebracht wird und im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich in das Reaktionssystem nachgeführt wird.
- 10 Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Anoden eingesetzt, die aus dem mindestens einen Metall, das als Metallionenquelle dient, bestehen oder dieses mindestens eine Metall auf mindestens ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht enthalten.
- 15 Die Geometrie des mindestens einen Trägermaterials unterliegt im Wesentlichen kleinen Beschränkungen. Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Trägermaterialien in Form eines Gewebes und/oder einer Folie und/oder eines Filzes und/oder eines Siebes und/oder Stabs und/oder einer Kerze und/oder eines Kegels und/oder eines Kegelstumpfes und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs und/oder einer Schüttung und/oder eines Zylinders.
- 20
- 25 Als Trägermaterialien kommen erfindungsgemäß beispielsweise Metalle wie beispielsweise mindestens eines der oben genannten Metalle, Legierungen wie beispielsweise Stähle oder Bronzen oder Messing, Graphit, Filz oder Schäume in Betracht.
- Ganz besonders bevorzugt sind Anoden, die aus dem mindestens einen Metall, das als Metallionenquelle dient, bestehen.
- 30 Der Aufbau der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Kathode kann grundsätzlich beliebig gewählt werden, solange gewährleistet ist, dass durch anodische Oxidation das mindestens eine Metallion im Reaktionsmedium zur Bildung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials bereit gestellt werden kann.
- 35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das elektrisch leitende Elektrodenmaterial der mindestens einen Kathode so gewählt, dass im Reaktionsmedium keine störende Nebenreaktion stattfindet. Als unter anderem bevorzugte Kathodenmaterialien sind unter anderem Graphit, Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Silber, Gold, Platin oder Legierungen wie beispielsweise Stähle, Bronzen
- 40 oder Messing zu nennen.

Als unter anderem bevorzugte Kombinationen des als Metallionenquelle dienenden Anodenmaterials und des elektrisch leitenden Kathodenmaterials sind beispielsweise zu nennen:

Anode	Kathode
Zink	Zink
Kupfer	Kupfer
Magnesium	Kupfer
Cobalt	Cobalt
Eisen	Stahl
Kupfer	Stahl

- Die Geometrie der mindestens einen Kathode unterliegt im Wesentlichen keinen Beschränkungen. Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Kathoden in Form eines Stabs und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann im Wesentlichen jeder der in der Elektrochemie üblichen Zelltypen verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Elektrolysezelle, die für den Einsatz von Opferelektroden geeignet ist.

Grundsätzlich ist es unter anderem möglich, geteilte Zellen mit beispielsweise planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden einzusetzen. Als Trennmedium zwischen den Zellkompartimenten können beispielsweise Ionen austauschermembranen, mikroporöse Membranen, Diaphragmen, Filtergewebe aus nichtelektronenleitenden Materialien, Glasfritten und/oder poröse Keramiken eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ionen austauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen, verwendet, wobei darunter wiederum solche Membranen vorzugsweise verwendet werden, die aus einem Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Monomer, das Sulfonsäuregruppen enthält, bestehen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt eine oder mehrere ungeteilte Zellen eingesetzt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt wird.

- Ganz besonders bevorzugt werden Kombinationen von Geometrien aus Anode und Kathode, bei denen die einander zugewandten Seiten der Anode und Kathode gemeinsam einen Spalt von homogener Dicke ausbilden.
- In der mindestens einen ungeteilten Zelle werden die Elektroden beispielsweise bevorzugt planparallel angeordnet, wobei der Elektrodenspalt eine homogene Dicke bei-

spielsweise im Bereich von 0,5 mm bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 0,75 mm bis 20 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mm aufweist.

- Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform ist es beispielsweise möglich, eine
- 5 Kathode und eine Anode derart planparallel anzuordnen, dass in der entstehenden Zelle ein Elektrodenspalt mit einer homogenen Dicke im Bereich von 0,5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 8 bis 12 mm wie beispielsweise im Bereich von ungefähr 10 mm ausgebildet wird. Diese Art der Zelle wird im Rahmen der
- 10 vorliegenden Erfindung mit dem Begriff "Spaltzelle" bezeichnet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die obenstehend beschriebene Zelle als bipolar geschaltete Zelle eingesetzt.

- 15 Neben der oben beschriebenen Zelle werden gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Elektroden einzeln oder zu mehreren gestapelt angewendet. Im letzteren Fall handelt es sich um so genannte Stapelelektroden, die in der demgemäß so genannten Plattenstapelzelle bevorzugt seriell bipolar geschaltet werden. Insbesondere für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Industriellen Maßstab werden bevorzugt mindestens eine Topfzelle und insbesondere bevorzugt seriell geschaltete Plattenstapelzellen eingesetzt, deren prinzipieller Aufbau in der DE 195 33 773 A1 beschrieben sind, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.
- 20
- 25 Im Rahmen der bevorzugten Ausführungsform der Plattenstapelzelle ist es beispielsweise bevorzugt, Scheiben aus geeigneten Materialien wie beispielsweise Kupferscheiben derart planparallel anzuordnen, dass zwischen den einzelnen Scheiben jeweils ein Spalt mit einer homogenen Dicke im Bereich von 0,5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 20 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 10 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,9 bis 2 mm wie beispielsweise im Bereich von ungefähr 1 mm ausgebildet wird. Dabei können die Abstände zwischen den einzelnen Scheiben gleich oder verschieden sein, wobei gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform die Abstände zwischen den
- 30 Scheiben im Wesentlichen gleich sind. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann sich das Material einer Scheibe der Plattenstapelzelle von dem Material einer anderen Scheibe der Plattenstapelzelle unterscheiden. Beispielsweise kann eine Scheibe aus Graphit, eine andere Scheibe aus Kupfer gefertigt sein, wobei die Kupferscheibe bevorzugt als Anode und die Graphitscheibe bevorzugt als Kathode geschaltet ist.
- 35
- 40 Weiterhin ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise bevorzugt, so genannte "pencil sharpener"-Zellen zu verwenden, wie sie beispielsweise in J. Chaussard et al., J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 345-348 beschrieben sind, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich

einbezogen wird. Insbesondere bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Pencil-Sharpener-Elektroden mit stabförmigen, nachführbaren Elektroden eingesetzt.

Insbesondere betrifft demgemäß die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verfahren in einer Spaltzelle oder Plattenstapelzelle durchgeführt wird.

Zellen, bei denen der Elektrodenabstand im Bereich von kleiner oder gleich 1 mm liegt, werden als Kapillarspaltzellen bezeichnet.

10 Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens können Elektrolysezellen mit beispielsweise poröse Elektroden aus Metallschüttungen oder mit beispielsweise porösen Elektroden aus Metallnetzen oder mit beispielsweise Elektroden sowohl aus Metallschüttungen als auch Metallnetzen eingesetzt werden.

15 20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Elektrolysezellen eingesetzt, die mindestens eine Opferanode mit einem runden scheibenförmigen Querschnitt und mindestens eine Kathode mit einem ringförmigen Querschnitt aufweisen, wobei besonders bevorzugt der Durchmesser der bevorzugt zylinderförmigen Anode kleiner ist als der innere Durchmesser der Kathode und die Anode derart in der Kathode angebracht ist, dass zwischen der Außenfläche des Zylindermantels der Anode und der Innenfläche der die Anode zumindest teilweise umgebenden Kathode ein Spalt homogener Dicke gebildet wird.

25 30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, durch Umpolung die ursprüngliche Anode zur Kathode und die ursprüngliche Kathode zur Anode zu machen. Im Rahmen dieser Verfahrensvariante ist es beispielsweise möglich, bei entsprechender Wahl von Elektroden, die unterschiedliche Metalle enthalten, zuerst ein Metall über anodische Oxidation als Metallkation zum Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials zur Verfügung zu stellen und in einem zweiten Schritt nach Umpolung ein weiteres Metall zum Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials zur Verfügung zu stellen. Ebenso ist es möglich, die Umpolung über das Anlegen von Wechselstrom zu bewerkstelligen.

35 Grundsätzlich ist es möglich, das Verfahren in Batchfahrweise oder kontinuierlich oder im Mischbetrieb durchzuführen. Bevorzugt wird das Verfahren kontinuierlich in mindestens einer Durchflusszelle durchgeführt.

40 Die Spannungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden, können an das jeweilige mindestens eine Metall der mindestens einen Anode angepasst werden, das als Metallionenquelle für das poröse metallorganische Gerüstmaterial dient, und/oder an die Eigenschaften der mindestens einen zweizähnigen organischen Verbindung und/oder gegebenenfalls an die Eigenschaften des untenstehend beschriebenen mindestens einen Lösungsmittels und/oder gegebenenfalls an die Eigenschaften

des untenstehend beschriebenen mindestens einen Leitsalzes und/oder an die Eigenschaften der untenstehend beschriebenen mindestens einen kathodischen Depolarisationsverbindung angepasst werden.

- 5 Im Allgemeinen liegen die Spannungen pro Elektrodenpaar im Bereich von 0,5 bis 100 V, bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 V und besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 20 V. Beispielsweise bevorzugte Bereiche sind etwa 4 bis 10 V oder 10 bis 20 V oder 20 bis 25 V oder 10 bis 25 V oder 4 bis 20 V oder 4 bis 25 V. Dabei kann die Spannung im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens konstant sein oder sich im Verlauf des
10 Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich ändern.

Beispielsweise im Fall, dass Kupfer anodisch oxidiert wird, liegen die Spannungen im Allgemeinen im Bereich von 3 bis 20 V, bevorzugt im Bereich von 3,5 bis 15 V und besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 15 V.

- 15 Die Stromdichten, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Herstellung der porösen organischen Gerüstmaterialien auftreten, liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1000 mA/cm², bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1000 mA/cm², weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 200 mA/cm², weiter bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 100 mA/cm²
20 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 mA/cm².

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Stommengen (Ah) liegen bevorzugt im Bereich von 30 bis 200 % derjenigen Stommenge, die nötig ist, um die Menge der bevorzugt eingesetzten Säureäquivalente der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung abzusättigen.
25

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 0 °C bis zum Siedepunkt, bevorzugt im Bereich von 20 °C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Reaktionsmediums oder des verwendeten, mindestens einen Lösungsmittels bevorzugt unter Normaldruck durchgeführt. Ebenso ist es möglich, das Verfahren unter Druck durchzuführen, wobei Druck und Temperatur bevorzugt so gewählt werden, dass das Reaktionsmedium bevorzugt zumindest teilweise flüssig ist.
30

- Im Allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 50 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 6 bar und insbesondere bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt.
35

- Je nach Art und Aggregatzustand der Bestandteile des Reaktionsmediums kann die erfindungsgemäße elektrochemische Herstellung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials grundsätzlich auch ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise insbesondere dann der Fall, wenn mindestens eine der mindestens zweizähnigen Verbindungen im Reaktionsmedium als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fungiert.
40

Ebenso ist es ohne Einsatz eines Lösungsmittels grundsätzlich möglich, das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise in der Schmelze durchzuführen, wobei mindestens ein Bestandteil des Reaktionsmediums in geschmolzenem Zustand vorliegt.

- 5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Reaktionsmedium mindestens ein geeignetes Lösungsmittel zusätzlich zu der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung und gegebenenfalls zu dem mindestens einen Leitsalz und gegebenenfalls zu der mindestens einen kathodischen Depolarisationsverbindung. Dabei kann die chemische Natur und die Menge
10 dieses mindestens einen Lösungsmittels an die mindestens eine mindestens zweizähnige organische Verbindung und/oder an das mindestens eine Leitsalz und/oder an die mindestens eine kathodische Depolarisationsverbindung und/oder an das mindestens eine Metallion angepasst werden.
- 15 Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsmedium zusätzlich zu der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung zusätzlich mindestens ein Lösungsmittel enthält.
- 20 Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle Lösungsmittel oder alle Lösungsmittelgemische denkbar, in denen sich die im Verfahren eingesetzten Edukte unter den gewählten Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur zumindest teilweise lösen oder suspendieren lassen. Beispielsweise bevorzugt eingesetzte Lösungsmittel sind unter anderem
- 25 - Wasser;
- Alkohole mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert-Butanol;
- Carbonsäuren mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure;
- 30 - Nitrile wie beispielsweise Acetonitril oder Cyanobenzol;
- Ketone wie beispielsweise Aceton;
- Mindestens einfache halogensubstituierte niedere Alkane wie beispielsweise Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan;
- 35 - Säureamide wie beispielsweise Amide von niederen Carbonsäuren wie beispielsweise Carbonsäuren mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Amide der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure wie beispielsweise Formamid, Dimethylformamid (DMF), Diethylformamid (DEF), t-Butylformamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid oder t-Butyl-Acetamid;
- 40 - Cyclische Ether wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan;
- N-Formylamide oder N-Acetylamide oder symmetrische oder unsymmetrische Harnstoffderivate primärer, sekundärer oder cyclischer Amine wie beispielsweise Ethylamin, Diethylamin, Piperidin oder Morphinol;
- Amine wie beispielsweise Ethanolamin, Triethylamin oder Etylhendiamin;
- Dimethylsulfoxid;

- Pyridin;
 - Trialkylphosphite und Phosphate;
- oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.
- 5 Unter dem Begriff "Lösungsmittel", wie er obenstehend verwendet wird, fallen sowohl reine Lösungsmittel als auch Lösungsmittel, die in geringen Mengen mindestens eine weitere Verbindung wie beispielsweise bevorzugt Wasser enthalten. In diesem Fall liegen die Wassergehalte der oben genannten Lösungsmittel im Bereich von bis zu 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von bis zu 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Unter dem Begriff "Methanol" oder "Ethanol" oder "Acetonitril" oder "DMF" oder "DEF" wird beispielsweise im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein Lösungsmittel verstanden, das jeweils insbesondere bevorzugt Wasser im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthalten kann.
- 15 Als bevorzugte Lösungsmittel werden im erfindungsgemäßen Verfahren Methanol, Ethanol, Acetonitril, DMF und DEF oder Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind als Lösungsmittel Methanol, Ethanol DMF, DEF und Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen.
- 20 Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel mindestens ein protisches Lösungsmittel eingesetzt. Dieses wird unter anderem dann bevorzugt eingesetzt, wenn zur Vermeidung der untenstehend beschriebenen Wiederabscheidung des durch anodische Oxidation bereitgestellten mindestens einen Metallioins an der
- 25 Kathode die kathodische Bildung von Wasserstoff erreicht werden soll.
- Beispielsweise im Fall, dass Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wird, liegt die Temperatur im erfindungsgemäßen Verfahren unter Normaldruck im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 90 °C; bevorzugt im Bereich von 0 bis 65 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 25 bis 65 °C.
- 30 Beispielsweise im Fall, dass Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt wird, liegt die Temperatur im erfindungsgemäßen Verfahren unter Normaldruck im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 100 °C; bevorzugt im Bereich von 0 bis 78 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 25 bis 78 °C.
- 35 Der pH-Wert des Reaktionsmediums wird im erfindungsgemäßen Verfahren so eingestellt, dass er für die Synthese oder die Stabilität oder bevorzugt für die Synthese und die Stabilität des Gerüstmaterials günstig ist. Beispielsweise kann der pH-Wert über das mindestens eine Leitsalz eingestellt werden.
- 40 Wird die Reaktion als Batch-Reaktion durchgeführt, liegt die Reaktionsdauer im Allgemeinen im Bereich von bis zu 30 h, bevorzugt im Bereich von bis zu 20 h. weiter be-

vorzugt im Bereich von 1 bis 10 h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 h.

Der Begriff "mindestens zweizähnige organische Verbindung", wie er im Rahmen der 5 vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet eine organische Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, die in der Lage ist, zu einem gegebenen Metallion mindestens zwei, bevorzugt zwei koordinative Bindungen, und/oder zu zwei oder mehr, bevorzugt zwei Metallatomen jeweils eine koordinative Bindung auszubilden.

10 Als funktionelle Gruppen, über die die genannten koordinativen Bindungen ausgebildet werden können, sind insbesondere beispielsweise folgende funktionellen Gruppen zu nennen: -CO₂H, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Si(OH)₃, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -Ge(SH)₄, -Sn(SH)₃, -PO₃H, -AsO₃H, -AsO₄H, -P(SH)₃, -As(SH)₃, -CH(RSH)₂, -15 C(RSH)₃, -CH(RNH₂)₂, -C(RNH₂)₃, -CH(ROH)₂, -C(ROH)₃, -CH(RCN)₂, -C(RCN)₃, wobei R beispielsweise bevorzugt eine Alkylengruppe mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, i-Propylen, n-Butylen-, i-Butylen-, tert-Butylen- oder n-Pentylengruppe, oder eine Arylgruppe, enthaltend 1 oder 2 aromatische Kerne wie beispielsweise 2 C₆-Ringe, die gegebenenfalls 20 kondensiert sein können und unabhängig voneinander mit mindestens jeweils einem Substituenten geeignet substituiert sein können, und/oder die unabhängig voneinander jeweils mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O und/oder S enthalten können, bedeutet. Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen sind funktionelle Gruppen zu nennen, bei denen der oben genannte Rest R nicht vorhanden ist. Diesbezüglich sind unter anderem -CH(SH)₂, -C(SH)₃, -CH(NH₂)₂, -C(NH₂)₃, -CH(OH)₂, -25 C(OH)₃, -CH(CN)₂ oder -C(CN)₃ zu nennen.

Die mindestens zwei funktionellen Gruppen können grundsätzlich an jede geeignete 30 organische Verbindung gebunden sein, solange gewährleistet ist, dass die diese funktionellen Gruppen aufweisende organische Verbindung zur Ausbildung der koordinativen Bindung und zur Herstellung des Gerüstmaterials befähigt ist.

Bevorzugt leiten sich die organischen Verbindungen, die die mindestens zwei funktionellen Gruppen enthalten, von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Verbindung oder einer aromatischen Verbindung oder einer sowohl aliphatischen als auch 35 aromatischen Verbindung ab.

Die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung kann linear und/oder verzweigt und/oder cyclisch sein, 40 wobei auch mehrere Cyclen pro Verbindung möglich sind. Weiter bevorzugt enthält die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung 1 bis 15, weiter bevorzugt 1 bis 14, weiter bevorzugt 1 bis 13, weiter bevorzugt 1 bis 12, weiter bevorzugt 1 bis 11 und insbesondere bevorzugt 1 bis 10 C-Atome wie beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome. Insbeson-

dere bevorzugt sind hierbei unter anderem Methan, Adamantan, Acetylen, Ethylen oder Butadien.

Die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als
5 auch aliphatischen Verbindung kann einen oder auch mehrere Kerne wie beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Kerne aufweisen, wobei die Kerne getrennt voneinander und/oder mindestens zwei Kerne in kondensierter Form vorliegen können. Besonders bevorzugt weist die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne auf, wobei
10 einer oder zwei Kerne besonders bevorzugt sind. Unabhängig voneinander kann weiter jeder Kern der genannten Verbindung mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugt N, O und/oder S enthalten. Weiter bevorzugt enthält die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung einen oder zwei C₆-Kerne, wobei die zwei entweder getrennt
15 voneinander oder in kondensierter Form vorliegen. Insbesondere sind als aromatische Verbindungen Benzol, Naphthalin und/oder Biphenyl und/oder Bipyridyl und/oder Pyridin zu nennen.

Beispielsweise sind unter anderem trans-Muconsäure oder Fumarsäure oder Phenylbisacrylsäure zu nennen.
20

Beispielsweise sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dicarbonsäuren wie etwa
1,4-Butandicarbonsäure, 4-Oxo-Pyan-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure,
25 Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methylchinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure,
30 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminophenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, Diimidodicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thiophen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octandicarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-Anilinoanthrachinon-2,4'-dicarbonsäure,
35 40 Poly-tetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbonsäure, 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure, 1-(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7,-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindan-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclo-hexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, 2-

- Benzoylbenzol-1,3-dicarbon-säure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-cis-dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-di-carbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxaundecan-dicarbonsäure, o-Hydro-xy-benzophenon-dicarbonsäure, Pluriol E 300-dicarbonsäure, Pluriol E 400-dl-carbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-dicarbonsäure, 2,3-Pyrazin-dicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazin-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylether-di-imiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethan-diimiddicarbonsäure, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon-diimiddicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adaman-tanddicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Methoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Sufo-2,3-naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 4(1H)-Oxo-thiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl -1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Hexatriacontanddicarbonsäure, Tetradeccanddicarbonsäure, 1,7-Heptanddicarbonsäure, 5-Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1-Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicarbonsäure, 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1-Amino-4-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohexen-2,3-dicarbonsäure, 2,9-Dichlorfluorubin-4,11-dicarbonsäure, 7-Chlor-3-methylchinolin -6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzophenon-2',5'-dicarbonsäure, 1,3-benzoldicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1-Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1-Benzyl-1H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure, 1,14-Tetradecanddicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure oder 5-Ethyl-2,3-Pyridindicarbonsäure,

Tricarbonsäuren wie etwa

- 30 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-Dihydro-4,5-dioxo-1H-pyrrolo[2,3-F]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure, 5-Acetyl-3-amino-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Amino-5-benzoyl-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure oder Aurintricarbonsäure,

oder Tetracarbonsäuren wie etwa

- 40 1,1-Dioxid-peryo[1,12-BCD]thiophen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Perylen-tetracarbonsäuren wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder Perylen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Butantetracarbonsäuren wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure oder Meso-1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, Decan-2,4,6,8-tetracarbonsäure, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-2,3,11,12-tetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,11,12-Dodecantetracarbonsäure, 1,2,5,6-Hexan-tetracarbonsäure, 1,2,7,8-Octan-

tetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,9,10-Decantetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzo-phenontetracarbonsäure, Tetrahydrofurantetracarbonsäure oder Cyclopentantetracarbonsäuren wie Cyclopantan-1,2,3,4-tetracarbonsäure

5

zu nennen.

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls geeignet mindestens einfach substituierte mono-, di-, tri-, tetra- oder 10 höherkernige aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt, wobei jeder der Kerne mindestens ein Heteroatom enthalten kann, wobei zwei oder mehr Kerne gleiche oder unterschiedliche Heteroatome enthalten kann. Beispielsweise bevorzugt werden monokernige Dicarbonsäuren, monokernige Tricarbonsäuren, monokernige Tetracarbonsäuren, dikernige Dicarbonsäuren, dikernige Tricarbonsäuren, dikernige Tetra- 15 carbonsäuren, trikernige Dicarbonsäuren, trikernige Tricarbonsäuren, trikernige Tetracarbonsäuren, tetrakernige Dicarbonsäuren, tetrakernige Tricarbonsäuren und/oder tetrakernige Tetracarbonsäuren. Geeignete Heteroatome sind beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugte Heteroatome sind hierbei N, S und/oder O. Als geeigneter Substituent ist diesbezüglich unter anderem -OH, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe 20 oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu nennen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als mindestens zweizähnige organische Verbindung eine aromatische Di- Tri- und/oder Tetracarbonsäure eingesetzt wird.

25

Insbesondere bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als mindestens zweizähnige organische Verbindungen Acetylenedicarbonsäure (ADC), Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyldicarbonsäuren wie beispielsweise 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (BPDC), Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Benzo- 30 zoltricarbonsäuren wie beispielsweise 1,2,3-Benzoltricarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC), Adamantantetracarbonsäure (ATC), Adamantandibenzoat (ADB) Benzoltribenzoat (BTB), Methantetabenzoat (MTB), Adamantantetabenzoat oder Dihydroxyterephthalsäuren wie beispielsweise 2,5-Dihydroxyterephthalsäure 35 (DHBDC) eingesetzt.

40

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter anderem Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure eingesetzt.

Gemäß einer beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung 1,3,5-Benzoltricarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als

Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Ethanol.

- Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung 1,2,3-Benzoltricarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Methanol.
- 10 Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Terephthalsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Dimethylformamid oder Diethylformamid oder Dimethylformamid und Diethylformamid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Diethylformamid.
- 15 20 Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Dihydroxyterephthalsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Dimethylformamid oder Diethylformamid oder Dimethylformamid und Diethylformamid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Diethylformamid.
- Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Naphthalin-2,6-Dicarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Methanol.
- 25 Die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung wird in einer Konzentration eingesetzt, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems abzüglich des Gewichts der Anode und der Kathode. Demgemäß umfasst der Begriff "Konzentration" in diesem Fall sowohl die im Reaktionssystem gelöste als auch beispielsweise die im Reaktionssystem gegebenenfalls suspendierte Menge der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung.
- 30 35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung in Abhängigkeit des Fortgangs der Elektrolyse und insbesondere in Abhängigkeit von der Zersetzung der Anode beziehungsweise Freisetzung des mindestens einen Metallions und/oder in Abhängigkeit der Bildung des metallorganischen Gerüstmaterials kontinuierlich und/oder diskontinuierlich zugesetzt.

Folgende Kombinationen aus Metall, aus dem durch anodische Oxidation das mindestens eine Metallkation bereitgestellt wird, mindestens zweizähniger Verbindung und Lösungsmittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise bevorzugt:

- 5 Zn/BDC/DEF; Zn/DHBDC/DEF; Zn/H₂BDC/DMF; Zn/BDC/DMF,MeOH;
Zn/H₂BDC/DMF; Zn/4,4'-BP-2,2'-DC/DEF; Zn/2,6-NDC/DEF;
Zn/H₃BTB/H₂O,DMF,EtOH; Zn/H₂BDC/DMSO; Zn/1,4-NDC/DMF;
Zn/H₃BTB/DMF,EtOH; Zn/H₂BDC/DMF,AN; Zn/H₂BDC/DMSO;
Zn/H₂BDC/DMSO,MeOH; Zn/H₂BDC/DMSO,n-Propanol; Zn/H₂BDC/NMP; Zn/m-
10 BDC/DMF,AN; Zn/1,4-NDC/DMF,EtOH; Zn/H₂N-BDC/DEF,EtOH; Zn/1,4-NDC/DEF;
Zn/2,6-NDC/DEF; Zn/PDC/DEF;
- 15 Cu/BDC/DEF; Cu/1,3,5-BTC/EtOH; Cu/1,2,3-BTC/MeOH; Cu/H₃BTB/H₂O,DMF,EtOH;
Cu/H₂BDC(OH)₂/DMF; Cu/Thiophendicarbonsäure/DEF;
- 20 15 Cu/Thiophendicarbonsäure/DMF; Cu/Thiophendicarbonsäure/MeOH;
Cu/Malonsäure/DMF; Cu/Glutarsäure/DMF; Cu/Weinsäure/DMF;
- Fe/H₂BDC/DMF; Fe/H₃BDC/DMF; Fe/BTC/DMF; Fe/BDC/DMF,EtOH;
Fe/BPDC/DMF,n-Propanol; Fe/m-BDC/Pyridin; Fe/m-BDC/DMF,Pyridin;
- 25 20 Co/BDC/MeOH; Co/H₂BDC/NMP; Co/H₂BDC/DMF
- Mg/BDC/DEF; Mg/BDC(OH)₂/DMF;
- 25 Pb/H₂BDC/DMF,EtOH;

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

	BDC	Benzoldicarbonsäure
30	m-BDC	m-Benzoldicarbonsäure
	H ₂ BDC	Dihydroterephthalsäure
	H ₂ N-BDC	Aminoterephthalsäure
	4,4'-BP-2,2'-DC	4,4'-Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure
	4,4'-BPDC	4,4'-Biphenyldicarbonsäure
35	H ₃ BTB	Benzoltribenzoat
	1,3,5-BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
	1,2,3-BTC	1,2,3- Benzoltricarbonsäure
	DHBDC	2,5-Dihydroxyterephthalsäure
	2,6-NDC	2,6-Naphthalindicarbonsäure
40	1,4-NDC	1,4-Naphthalindicarbonsäure
	PDC	Pyrendicarbonsäure

Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Reaktionsmedium mindestens ein geeignetes Leitsalz. In Ab-

hängigkeit von der eingesetzten mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel ist es im erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, die Herstellung des metallorganischen Gerüstmaterials ohne zusätzliches Leitsalz durchzuführen.

5

Hinsichtlich der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Leitsalze existieren im Wesentlichen keine Beschränkungen. Bevorzugt werden beispielsweise Salze von Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Boronsäuren, Alkoxy sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder von anderen aciden Verbindungen wie beispielsweise Sulfon-

10 säre amiden oder Imiden eingesetzt.

Mögliche anionische Komponenten des mindestens einen Leitsalzes sind demgemäß unter anderem Sulfat, Nitrat, Nitrit, Sulfit, Disulfit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Di-hydrogenphosphat, Diphosphat, Triphosphat, Phosphit, Chlorid, Chlorat, Bromid, Bro-

15 mat, Iodid, Iodat, Carbonat oder Hydrogencarbonat.

Als Kationenkomponente der erfindungsgemäß einsetzbaren Leitsalze sind unter anderem Alkalimetallionen wie etwa Li^+ , Na^+ , K^+ oder Rb^+ , Erdalkalimetallionen wie etwa Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} , Ammoniumionen oder Phosphoniumionen zu nennen.

20

Bezüglich der Ammoniumionen sind quaternäre Ammoniumionen und protonierte Mono-, Di- und Triamine zu nennen.

25

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte quaternäre Ammoniumionen sind unter anderem

- symmetrische Ammoniumionen wie etwa Tetraalkylammonium mit bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, Iso-Butyl, tert-Butyl, wie Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium oder

30

- unsymmetrische Ammoniumionen wie etwa unsymmetrische Tetraalkylammonium mit bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, wie beispielsweise Methyltributylammonium oder

- Ammoniumionen mit mindestens einem Aryl wie beispielsweise Phenyl oder Naphthyl oder mindestes einem Alkaryl wie beispielsweise Benzyl oder mindestens einem Aralkyl und mindestens einem Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, wie etwa Aryltrialkyl wie etwa Benzyltrimethylammonium oder Benzyltriethylammonium.

35

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Leitsalz eingesetzt, das als mindestens eine kationische Komponente ein Methyltributylammoniumion enthält.

40

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Leitsalz Methyltributylammoniummethsulfat eingesetzt.

- Als Leitsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren auch ionische Flüssigkeiten wie
5 beispielsweise Methyl-ethyl-imidazoliumchlorid oder Methyl-butyl-imidazoliumchlorid einsetzbar.

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Leitsalz Metansulfonat eingesetzt.

- 10 Als Kationenkomponente des mindestens einen Leitsalzes sind erfindungsgemäß auch protonierte oder quaternäre Heterocyclen wie beispielsweise das Imidazoliumion zu nennen.
- 15 Im Rahmen einer unter anderem bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, über die kationische und/oder anionische Komponente des mindestens einen Leitsalzes Verbindungen in das Reaktionsmedium einzubringen, die für den Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind solche, die die Ausbildung der Struktur des metallorganischen Gerüstmaterials beeinflussen, im resultierenden Gerüstmaterial jedoch nicht enthalten sind, und auch solche, die im resultierenden Gerüstmaterial enthalten sind. Insbesondere kann im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens eine Verbindung über mindestens ein Leitsalz eingebracht werden, die im resultierenden metallorganischen Gerüstmaterial enthalten ist.
- 20
- 25 Beispielsweise bevorzugt wird diesbezüglich unter anderem Tetraalkylammoniumcarboxylat wie etwa eine Monotetraalkylammoniumsalz der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist es unter anderem bevorzugt, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure zusammen mit Tetraalkylammoniumhydroxid in Methanol als Lösungsmittel einzusetzen. Diese Verfahrensführung biete unter anderem den Vorteil, dass Tetraalkylammoniumhydroxid in der Regel als wässrige Lösung eingesetzt wird und somit Wasser automatisch zum essentiellen Bestandteil des Reaktionsmediums wird.
- 30
- 35 Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine zum Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials benötigte Verbindung, bevorzugt mindestens eine im herzustellenden metallorganischen Gerüstmaterial enthaltene Verbindung zumindest teilweise über mindestens ein Leitsalz in das Reaktionssystem eingebracht wird.
- 40 Im Rahmen einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es somit möglich, zusätzlich zu der mindestens einen Anode als Metallionenquelle das Metallion über die kationische Komponente des mindestens einen Leitsalzes in das Reaktionsmedium einzubringen. Ebenso ist es möglich, über die kationische Komponente des

mindestens einen Leitsalzes mindestens ein Metallion in das Reaktionsmedium einzubringen, das von dem mindestens einen über anodische Oxidation eingebrachte Metallion verschieden ist, wobei sich diese Verschiedenheit auf die Wertigkeit des Kations und/oder die Art des Metalls beziehen kann.

5

Ebenso ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, Salze als Leitsalze einzusetzen, deren Anionenkomponente oder Anionenkomponenten eine Verbindung darstellt, die für den Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials eingesetzt wird. Insbesondere können daher Leitsalze eingesetzt werden, deren Anionenkomponente beispielsweise das Monocarboxylat oder Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat oder Monosulfonat oder Disulfonat oder Trisulfonat oder Tetrasulfonat, bevorzugt ein Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat und weiter bevorzugt das Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat der bevorzugt eingesetzten aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure darstellen.

10

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das mindestens eine Leitsalz ein Salz der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung enthält.

15

Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung auch das wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das mindestens eine Leitsalz als Kationenkomponente ein quaternäres Ammoniumion und als Anionenkomponente ein Carboxylat der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung enthält.

20

Die Konzentration des mindestens einen Leitsalzes liegt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichte sämtlicher im Reaktionssystem vorhandener Leitsalze und weiter bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems ohne Berücksichtigung der Anoden und Kathoden.

25

Ein wichtiger Vorteil des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens ist somit darin zu sehen, dass keines der oben genannten kritischen Anionen wie Halogenide oder Nitrat, die im herkömmlichen Verfahren über das mindestens eine Metallsalz in das Reaktionsmedium eingebracht werden, in stöchiometrischen Mengen, sondern, falls überhaupt, über das mindestens eine Leitsalz vielmehr in unterstöchiometrischen Mengen, d.h. im Wesentlichen in katalytischen Mengen eingebracht wird.

30

Wird das Verfahren in Batch-Fahrweise durchgeführt, so wird im Allgemeinen zuerst das Reaktionsmedium mit den Edukten bereitgestellt, anschließend Strom angelegt und dann umgepumpt.

Wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt, so wird im Allgemeinen aus dem Reaktionsmedium ein Teilstrom ausgeschleust, das darin enthaltene kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterial isoliert und die Mutterlauge zurückgeföhrt.

- 5 Ein weiterer Vorteil, den das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, die bei der Herstellung der porösen metallorganischen Gerüstmaterialien von Metallsalzen ausgehen, bietet, ist die Tatsache, dass erfindungsgemäß pro Syntheseansatz ein höherer Feststoffgehalt im Reaktionsmedium erzielt werden kann, da der Feststoffgehalt nicht durch die Menge des eingesetzten
- 10 Eduksalzes begrenzt ist. Dies röhrt daher, dass das Metallkation über die Anode in beliebigen Mengen nachgeführt werden kann.

- Der Begriff "Feststoffgehalt", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet die Menge an abgetrenntem Feststoff nach der Reaktion, bezogen auf 15 die Gesamtmenge des Reaktionsansatzes.

- Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren gemäß Stand der Technik, bei der nicht nur der Ligand, sondern auch das Metallsalz zu lösen ist, steht im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das mindestes eine Lösungsmittel vollständig zur Lösung 20 und/oder Suspension, bevorzugt zur Lösung des Liganden bereit.

- Dies gilt insbesondere in einer kontinuierlichen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Anode in dem Maße, wie sie durch anodische Oxidation abgetragen wird, nachgeführt wird. Dies wird, wie oben beschrieben, beispielsweise im Rahmen einer Pencil-Sharpener-Zelle durchgeführt. Analog zur Nachführung der Anode wird die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung nachdosiert. Dabei kann dann die entstehende Suspension, enthaltend das metallorganische Gerüstmaterial, kontinuierlich ausgetragen werden.
- 30 Durch diese experimentell in einfacher Weise durchzuführende Nachführung des Metallkations über die Nachführung der Anode wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung der porösen metallorganischen Gerüstmaterialien erheblich gesteigert.

- Im Allgemeinen liegt der Feststoffgehalt bei mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-%.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Feststoffgehalt im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% liegt.

- 40 Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Wiederabscheidung des durch anodische Oxidation freigesetzten Metallions an der Kathode verhindert wird.

Diese Wiederabscheidung wird erfindungsgemäß beispielsweise bevorzugt dadurch verhindert, dass eine Kathode eingesetzt wird, die in einem gegebenen Reaktionsmedium eine geeignete Wasserstoffüberspannung aufweist. Solche Kathoden sind beispielsweise die bereits oben genannten Graphit-, Kupfer-, Zink-, Zinn-, Mangan-, Silber-, Gold-, Platin-Kathoden oder Kathoden, die Legierungen wie etwa Stähle, Bronzen oder Messing enthalten.

- 5 Die Wiederabscheidung wird erfindungsgemäß beispielsweise bevorzugt dadurch verhindert, dass im Reaktionsmedium ein Elektrolyt eingesetzt wird, der die ka-

10 thodische Bildung von Wasserstoff begünstigt. Diesbezüglich ist unter anderem ein Elektrolyt bevorzugt, der mindestens ein protisches Lösungsmittel enthält. Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind obenstehend aufgeführt. Besonders bevorzugt sind hierbei Alkohole, insbesondere bevorzugt Methanol und Ethanol.

- 15 Die Wiederabscheidung wird erfindungsgemäß beispielsweise bevorzugt weiter dadurch verhindert, dass im Reaktionsmedium mindestens eine Verbindung enthalten ist, die zu einer kathodischen Depolarisation führt. Unter einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jede Verbindung verstanden, die unter gegebenen Reaktionsbedingungen an der Kathode
- 20 reduziert wird.

Als kathodische Depolarisatoren sind unter anderem Verbindungen bevorzugt, die an der Kathode hydrodimerisiert werden. Beispielsweise besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Acrylnitril, Acrylsäureester und Maleinsäureester wie beispielsweise weiter bevorzugt Maleinsäuredimethylester.

Als kathodische Depolarisatoren sind weiter unter anderem Verbindungen bevorzugt, die mindestens eine Carbonylgruppe enthalten, die an der Kathode reduziert wird. Beispiele für solche Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen sind etwa Ester wie beispielsweise Phthalsäuredialkylester und Ketone wie beispielsweise Aceton.

Als kathodische Depolarisatoren sind unter anderem Verbindungen bevorzugt, die mindestens eine Stickstoff-Sauerstoff-Bindung, eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung und/oder eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, die an der Kathode reduziert werden. Beispiele für solche Verbindungen sind etwa Verbindungen mit einer Nitrogruppe, mit einer Azogruppe, mit einer Azoxygruppe, Oxime, Pyridine, Imine, Nitrile und/oder Cyanate.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es weiter möglich, mindestens zwei 40 der genannten Maßnahmen zur Verhinderung der kathodischen Wiederabscheidung zu kombinieren. Beispielsweise ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt als auch eine Elektrode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen. Ebenso ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begüns-

- tigt als auch mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt. Ebenso ist es möglich, sowohl mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt, als auch eine Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen. Weiter ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt, als auch eine Elektrode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen als auch mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt.
- 5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die kathodische Wiederabscheidung des mindestens einen Metallions durch mindestens eine der folgenden Massnahmen zumindest teilweise verhindert wird:
- (i) Verwendung eines Elektrolyten, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt;
- 15 (ii) Zusatz mindestens einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt;
- (iii) Einsatz einer Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung.
- 20 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung daher auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Elektrolyt gemäß (i) mindestens ein protisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol, weiter bevorzugt Methanol und/oder Ethanol enthält.
- 25 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung daher auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die kathodische Depolarisation eine Hydrodimerisierung, insbesondere eine Hydrodimerisierung eines Maleinsäurediesters, weiter bevorzugt von Maleinsäuredimethylester ist.
- 30 Insbesondere bevorzugt beschreibt die vorliegende Erfindung ein wie oben beschriebenes Verfahrens, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Verhinderung der Wiederabscheidung sowohl mindestens ein protisches Lösungsmittel, bevorzugt ein Alkohol, weiter bevorzugt Methanol oder Ethanol oder ein Gemisch aus Methanol und Ethanol, als auch mindestens eine, kathodisch zur Hydrodimerisierung befähigte Verbindung, bevorzugt ein Maleinsäurediester und weiter bevorzugt ein Maleinsäuredimethylester, eingesetzt werden.
- 35

Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Kreisfahrweise betrieben. Unter diesem "Elektrolysekreis" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jede Verfahrensführung verstanden, bei der zumindest ein Teil des sich in der Elektrolysezelle befindlichen Reaktionssystem aus der Elektrolysezelle ausgeschleust, gegebenenfalls mindestens einem Zwischenbehandlungsschritt wie beispielsweise mindestens einer Temperaturbehandlung oder Zusatz und/oder Abtrennung mindestens einer Komponenten des ausgeschleusten Stroms

unterworfen und in die Elektolysezelle zurückgeführt wird. Besonders bevorzugt wird ein solcher Elektolysekreis im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einer Plattenstapelzelle, einer Rohrzelle oder einer Pencil-Sharpener-Zelle durchgeführt.

5

Nach erfolgter Herstellung liegt das im Allgemeinen kristalline Gerüstmaterial in Form der Primärkristalle in der Mutterlauge vor.

10

Nach erfolgter Herstellung des metall-organischen Gerüstmaterials wird der Gerüstmaterial-Feststoff von seiner Mutterlauge abgetrennt. Dieser Abtrennvorgang kann grundsätzlich gemäß sämtlicher geeigneter Verfahren erfolgen. Bevorzugt wird der Gerüstmaterialfeststoff durch Fest-Flüssig-Trennung, Zentrifugation, Extraktion, Filtration, Membranfiltration, Crossflow-Filtration, Diafiltration, Ultrafiltration, Flokkulation unter Verwendung von Flokkulationshilfsmitteln wie beispielsweise nicht-ionische, kationische und/oder anionische Hilfsmittel), pH-Shift durch Zusatz von Additiven wie beispielsweise Salzen, Säuren oder Basen, Flotation, Sprüh trocknung, Sprühgranulation, oder Evaporation der Mutterlauge bei erhöhten Temperaturen oder im Vakuum und Aufkonzentration des Feststoffs abgetrennt.

20

Nach dem Abtrennen kann sich mindestens ein zusätzlicher Waschschritt, mindestens ein zusätzlicher Trocknungsschritt und/oder mindestens ein zusätzlicher Calcinierungsschritt anschließen.

25

Schließt sich im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Waschschritt an, so wird bevorzugt mit mindestens einem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel gewaschen.

30

Schließt sich im erfindungsgemäßen Verfahren, gegebenenfalls nach mindestens einem Waschschritt, mindestens ein Trocknungsschritt an, so wird das Gerüstmaterial-Feststoff bei Temperaturen im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 56 bis 60 °C getrocknet.

35

Ebenfalls bevorzugt ist das Trocknen im Vakuum, wobei die Temperaturen im Allgemeinen so gewählt werden können, dass das mindestens eine Waschmittel zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen vollständig aus dem kristallinen porösen metall-organischen Gerüstmaterial entfernt wird und zugleich die Gerüststruktur nicht zerstört wird.

40

Die Trocknungszeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 15 h, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1 h.

An den gegebenenfalls mindestens einen Waschschritt und gegebenenfalls mindestens einen Trocknungsschritt kann sich mindestens ein Calcinierungsschritt anschlie-

ßen, bei dem die Temperaturen bevorzugt so gewählt werden, dass die Struktur des Gerüstmaterials nicht zerstört wird.

Insbesondere durch Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren ist es beispielweise möglich, mindestens eine Templatverbindung, die gegebenenfalls zur erfindungsgemäßen elektrochemischen Herstellung des Gerüstmaterials eingesetzt wurde, zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen quantitativ zu entfernen.

Ebenso wie das elektrochemische Herstellungsverfahren betrifft die vorliegende Erfindung auch das poröse metallorganische Gerüstmaterial an sich, das durch das wie oben beschrieben Verfahren hergestellt wird.

Das kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterial fällt im Allgemeinen als feines Pulver an, wobei die Kristalle eine Größe im Bereich von 0,1 bis 100 µm, bestimmt über SEM (Scanning Electron Microscopy), aufweisen.

Die Porengrößen der erfindungsgemäß hergestellten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien lassen sich durch Art und Anzahl der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung und/oder Art und gegebenenfalls Oxidationsstufe des mindestens einen Metallions, in weiten Bereichen einstellen.

Demgemäß ist es möglich, dass das erfindungsgemäß hergestellte Gerüstmaterial Mikroporen oder Mesoporen oder Makroporen oder Mikro- und Mesoporen oder Mikro- und Makroporen oder Meso- und Makroporen oder Mikro- und Meso- und Makroporen enthält. Insbesondere bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Gerüstmaterialien Mikroporen oder Mesoporen oder Mikro- und Mesoporen. Der Begriff "Mikroporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von bis zu 2 nm. Der Begriff "Mesoporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von mehr als 2 nm bis hin zu 50 nm. Diese Definitionen entsprechen den Definitionen, wie sie in Pure Appl. Chem. 45 (1976) S. 71 ff. insbesondere S. 79 zu finden ist. Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann durch Stickstoff-Adsorptionsmessungen bei 77 K gemäß DIN 66131 und DIN 66135 und DIN 66134 bestimmt werden.

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Gerüstmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es Mikroporen oder Mesoporen oder sowohl Mikro- als auch Mesoporen enthält.

Die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß hergestellten kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterialien, bestimmt über DIN 66135, liegt im Allgemeinen bei mindestens 5 m²/g, insbesondere bei mehr als 5 m²/g, weiter bevorzugt bei mindestens 10 m²/g, insbesondere bei mehr als 10 m²/g, weiter bevorzugt bei mindestens 50 m²/g, insbesondere bei mehr als 50 m²/g, weiter bevorzugt bei mindestens 100 m²/g,

- insbesondere bei mehr als 100 m²/g, weiter bevorzugt bei mindestens 250 m²/g, insbesondere bei mehr als 250 m²/g, weiter bevorzugt bei mindestens 500 m²/g, insbesondere bei mehr als 500 m²/g, wobei die spezifische Oberfläche bis hin zu mehr als 1000 m²/g, wie beispielsweise mehr als 2000 m²/g, weiter beispielsweise mehr als 3000 m²/g
- 5 und insbesondere beispielsweise mehr als 4000 m²/g betragen kann.

Der Begriff "spezifische Oberfläche", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet die Oberfläche, wie sie gemäß des Langmuirmodells nach DIN 66135 bei 77 K bestimmt wird.

- 10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes metallorganisches Gerüstmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine nach DIN 66135 bestimmte spezifische Oberfläche von größer oder gleich 250 m²/g aufweist.
- 15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das von der Mutterlauge abgetrennte poröse metallorganische Gerüstmaterial zu einem oder mehreren Formkörpern verformt.

Hinsichtlich der möglichen Geometrien dieser Formkörper existieren im Wesentlichen

- 20 keine Beschränkungen. Beispielsweise sind unter anderem Pellets wie beispielsweise scheibenförmige Pellets, Pillen, Kugeln, Granulat, Extrudate wie beispielsweise Stränge, Waben, Gitter oder Hohlkörper zu nennen.

Zur Herstellung dieser Formkörper sind grundsätzlich sämtliche geeigneten Verfahren

- 25 möglich. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter anderem folgende Verfahrensführungen bevorzugt:

- Kneten des Gerüstmaterials allein oder zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder mindestens einem Anteigungsmittel und/oder mindestens einer Templatverbindung unter Erhalt eines Gemisches;
 - 30 Verformen des erhaltenen Gemisches mittels mindestens einer geeigneten Methode wie beispielsweise Extrudieren;
Optional Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren des Extrudates;
Optional Konfektionieren.
 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Trägermaterial. Das erhaltene Material kann dann gemäß der vorstehend beschriebenen Methode zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.
 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Substrat.
- 40 Kneten und Verformen kann gemäß jedes geeigneten Verfahrens erfolgen, wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 313 ff. (1972) beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung volumnäßig einbezogen wird.

Beispielsweise bevorzugt kann das Kneten und/oder Verformen mittels einer Kolbenpresse, Walzenpresse in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens eines Bindermaterials, Compoundieren, Pelletieren, Tablettieren, Extrudieren, Co-Extrudieren, Verschäumen, Verspinnen, Beschichten, Granulieren, bevorzugt Sprühgranulieren, Versprühen, Sprühtrocknen oder einer Kombination aus zwei oder mehr dieser Methoden erfolgen.

- Ganz besonders werden im erfindungsgemäßen Verfahren Pellets und/oder Tabletten hergestellt.
- 10 Das Kneten und/oder Verformen kann bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C und/oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise im Bereich von Normaldruck bis hin zu einigen hundert bar und/oder in einer Schutzgasatmosphäre wie beispielsweise in Anwesenheit mindestens eines Edelgases, Stickstoff oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgen.

- 15 Das Kneten und/oder Verformen wird gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Zugabe mindestens eines Bindemittels durchgeführt, wobei als Bindemittel grundsätzlich jede chemische Verbindung eingesetzt werden kann, die die zum Kneten und/oder Verformen gewünschte Viskosität der zu verkneterenden und/oder verformenden Masse gewährleistet. Demgemäß können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl viskositätserhöhende als auch viskositätserniedrigende Verbindungen sein.
- 20 25 Als unter anderem bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid enthaltende Binder, wie sie beispielsweise in der WO 94/29408 beschrieben sind, Siliciumdioxid, wie es beispielsweise in der EP 0 592 050 A1 beschrieben ist, Mischungen aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, wie sie beispielsweise in der WO 94/13584 beschrieben sind, Tonminerale, wie sie beispielsweise in der JP 03-30 037156 A beschrieben sind, beispielsweise Montmorillonit, Kaolin, Bentonit, Hallosit, Dicxit, Nacrit und Anauxit, Alkoxy silane, wie sie beispielsweise in der EP 0 102 544 B1 beschrieben sind, beispielsweise Tetraalkoxysilane wie beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, oder beispielsweise Trialkoxysilane wie beispielsweise Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tripropoxysilan, Tributoxysilan, Alkoxytitannate, beispielsweise Tetraalkoxytitannate wie beispielsweise Tetramethoxytitannat, Tetraethoxytitannat, Tetrapropoxytitannat, Tetrabutoxytitannat, oder beispielsweise Trialkoxytitannate wie beispielsweise Trimethoxytitannat, Triethoxytitannat, Tripropoxytitannat, Tributoxytitannat, Alkoxyzirkonate, beispielsweise Tetraalkoxyzirkonate wie beispielsweise Tetramethoxyzirkonat, Tetraethoxyzirkonat, Tetrapropoxyzirkonat, Tributoxysirkonat, oder beispielsweise Trialkoxyzirkonate wie beispielsweise Trimethoxyzirkonat, Triethoxyzirkonat, Tripropoxyzirkonat, Tributoxysirkonat, Silikasole, amphiphile Substanzen und/oder Graphite zu nennen. Insbesondere bevorzugt ist Graphit.

Als viskositätssteigernde Verbindung kann beispielsweise auch, gegebenenfalls zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen, eine organische Verbindung und/oder ein hydrophiles Polymer wie beispielsweise Cellulose oder ein Cellulosederivat wie beispielsweise Methylcellulose und/oder ein Polyacrylat und/oder ein Polymethacrylat

- 5 und/oder ein Polyvinylalkohol und/oder ein Polyvinylpyrrolidon und/oder ein Polyisobutlen und/oder ein Polytetrahydrofuran eingesetzt werden.

- Als Anteigmittel kann unter anderem bevorzugt Wasser oder mindestens ein Alkohol wie beispielsweise ein Monoalkohol mit 1 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder 2-Methyl-2-propanol oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem der genannten Alkohole oder ein mehrwertiger Alkohol wie beispielsweise ein Glykol, bevorzugt ein wassermischbarer mehrwertiger Alkohol, allein oder als Gemisch mit Wasser und/oder mindestens einem der genannten einwertigen Alkohole eingesetzt werden.

- Weitere Additive, die zum Kneten und/oder Verformen eingesetzt werden können, sind unter anderem Amine oder Aminderivate wie beispielsweise Tetraalkylammonium-Verbindungen oder Aminoalkohole und Carbonat enthaltende Verbindungen wie etwa Calciumcarbonat. Solche weiteren Additive sind etwa in der EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 oder der WO 95/19222 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung volumnäßig aufgenommen ist.
- 25 Die Reihenfolge der Additive wie Templatverbindung, Binder, Anteigmittel, viskositätssteigernde Substanz beim Verformen und Kneten ist grundsätzlich nicht kritisch.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der gemäß Kneten und/oder Verformen erhaltene Formkörper mindestens einer Trocknung unterzogen, die im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 °C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre oder durch Sprühtrocknung zu trocknen.
- 35 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im Rahmen dieses Trocknungsvorgangs mindestens eine der als Additive zugesetzten Verbindungen zumindest teilweise aus dem Formkörper entfernt.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Gerüstmaterial auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Material aufgebracht. Bevorzugt wird hierbei ein poröses Substrat eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt erfolgt dieses Aufbringen über Imprägnieren mit einer Flüssigkeit, Tränken in einer Flüssigkeit, Aufsprühen, Ablagern aus flüssiger Phase, Abla-

gern aus der Gasphase (vapor deposition), Ausfällen (Präzipitation), Co-Präzipitation, Beschichten.

Als gegebenenfalls poröses Substrat werden bevorzugt Aluminiumoxid, Silikagel, Silikate, Diatomeenerden, Kaolin, Magnesiumoxid, Aktivkohle, Titandioxid und/oder Zeolith eingesetzt.

Werden beispielsweise nicht-poröse Substrate verwendet, so können gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Aufbringen des 10 porösen metallorganischen Gerüstmaterials auf einen nicht-porösen Formkörper Schalenstrukturen hergestellt werden, wie sie von Schalenkatalysatoren her bekannt sind.

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch einen Formkörper, enthaltend mindestens ein wie oben beschriebenes poröses metallorganisches Gerüstmaterial 15 und/oder ein Gerüstmaterial, erhältlich durch ein wie oben beschriebenes Verfahren.

Selbstverständlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch möglich, bei der Herstellung der Formkörper mindestens einen geeigneten Porenbildner zuzusetzen. Als Porenbildner können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Verbindungen eingesetzt werden, die bezüglich des fertigen Formkörpers eine bestimmte 20 Porengröße, eine bestimmte Porengrößenverteilung und/oder bestimmte Porenvolumina bereitstellen. Bevorzugt werden als Porenbildner im erfindungsgemäßen Verfahren unter anderem polymere Vinylverbindungen wie beispielsweise Polystyrol, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polyamide und Polyester. Ganz besonders bevorzugt sind etwa Verbindungen als Porenbildner, die sich bei den Calcinierungstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen vollständig entfernen lassen. Diesbezüglich sei etwa Malonsäure genannt.

Die erfindungsgemäß hergestellten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien 30 und/oder die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper, enthaltend mindestens ein erfindungsgemäß herstelltes poröses metallorganisches Gerüstmaterial können grundsätzlich in jeder denkbaren Weise verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Pigmente oder als Sensoren, als elektrischer Leiter oder als Ionenleiter.

35 Insbesondere bevorzugt sind hierbei Anwendungen, in denen die hohe spezifische Oberfläche der Gerüstmaterialien genutzt werden kann.

Insbesondere bevorzugt werden die Gerüstmaterialien, gegebenenfalls enthalten in 40 einem Formkörper, zur Reinigung von Gasen und/oder Flüssigkeiten, als Katalysatoren, zur Aufnahme und/oder Speicherung und/oder Abgabe von Flüssigkeiten und/oder Gasen eingesetzt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines wie oben beschriebenen porösen metallorganischen Gerüstmaterials oder eines gemäß oben beschriebenen Verfahren erhältlichen porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Reinigung mindestens einer Flüssigkeit und/oder mindestens eines Gas oder als Speichermedium für mindestens eine Flüssigkeit und/oder mindestens ein Gas.

5

Besonders bevorzugt ist die Verwendung zur Speicherung mindestens einen Gases, wobei als Gase insbesondere Wasserstoff, C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan und insbesondere Methan zu nennen sind.

10

Weiter insbesondere bevorzugt wird das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial eingesetzt zur Speicherung mindestens eines Gases und/oder mindestens einer Flüssigkeit, besonders bevorzugt mindestens eines Gases, insbesondere bevorzugt zur Speicherung von Methan oder Wasserstoff, in einem Behälter unter ei-

15

nem Druck im Bereich von 1 bis 750 bar, beispielsweise bevorzugt im Bereich von 1 bis 150 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 45 bis 80 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 80, oder beispielsweise bevorzugt im Bereich von 45 bis 750 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 45 bis 150 bar, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 150 bar und besonders bevorzugt im

20

Bereich von 50 bis 80 bar.

25

Solche Behälter können beispielsweise im Rahmen einer Brennstoffzelle verwendet werden, wie sie beispielsweise zum Betrieb von stationären, mobilen und/oder portablen Anwendungen eingesetzt werden kann. Als solche Anwendungen sind etwa Kraftwerke, Kraftfahrzeuge, Lastkraftwagen, Busse, kabellose Anwendungen, Mobiltelefone oder Laptops zu nennen.

30

Dabei kann dieser Behälter grundsätzlich jede geeignete Geometrie aufweisen. Durch die erfindungsgemäß möglichen niedrigen Drücke sind bevorzugt auch Behälter möglich, die von der Standard-Zylindergometrie abweichen und den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise den spezifischen Raumvorgaben im Automobilbau variabel anpassbar sind. Dadurch können die variabel gestaltbaren Behälter in anderweitig nicht nutzbare Hohlräume eines Automobils eingepasst werden und wertvoller Stau- und Nutzraum gewonnen werden.

35

Die folgenden Beispiele und Figuren sollen die vorliegende Erfindung illustrieren.

Es zeigen im Einzelnen:

40

Figur 1 das Röntgendiffraktogramm des Cu-MOF gemäß Beispiel 2. Die Rechtswertachse stellt die 2θ-Skala dar, auf der Hochwertachse sind die Lin (Counts) aufgetragen;

- Figur 2 das Röntgendiffraktogramm des Cu-MOF gemäß Beispiel 3. Die Rechts-wertachse stellt die 2Θ -Skala dar, auf der Hochwertachse sind die Lin (Counts) aufgetragen;
- 5 Figur 3 das Röntgendiffraktogramm des Cu-MOF gemäß Beispiel 5. Die Rechts-wertachse stellt die 2Θ -Skala dar, auf der Hochwertachse sind die Lin (Counts) aufgetragen;
- 10 Figur 4 das Röntgendiffraktogramm des Cu-MOF gemäß Beispiel 9. Die Rechts-wertachse stellt die 2Θ -Skala dar, auf der Hochwertachse sind die Lin (Counts) aufgetragen.

Beispiele

15

Beispiel 1: Herstellung eines Zn-MOF in einer Spaltzelle

In einem N_2 -überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innen-thermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Zinkelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen jeweils $7,1 \text{ cm}^2$) wurde eine Mischung aus 47,5 g Diethylformamid, 4,0 g Terephthalsäure, 5,0 g Maleinsäuredimethylester und 1,0 g Methyltributylammoniummethysulfat (MTBS) bei 53-57°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A stieg die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse von 20 15,8 V innerhalb von 3 h allmählich auf 19,2 V an. Das Ende der Elektrolyse war an einem weiteren deutlichen Spannungsanstieg auf über 30 V zu erkennen. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine dichte weiße Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal 25 mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) 30 aktiviert. Ausbeute: 4,8 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 350 m^2/g).

Beispiel 2: Herstellung eines Cu-MOF in einer Spaltzelle

35

In einem N_2 -überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innen-thermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Kupferelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils $9,9 \text{ cm}^2$) wurde eine Mischung aus 47,5 g Diethylformamid, 4,0 g Terephthalsäure, 5,0 g Maleinsäuredimethylester und 1,0 g 40 Methyltributylammoniummethysulfat (MTBS) bei 21°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A stieg die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse von 23,1 V auf 33,8 V an. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine dichte türkisfarbene Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterku-

chen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 5,1 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 256 m²/g).

5

Beispiel 3: Herstellung eines Cu-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Kupferelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils 9,9 cm²) wurde eine Mischung aus 47,5 g Diethylformamid, 4,0 g Terephthalsäure, 5,0 g Maleinsäuredimethylester und 1,0 g Methyltributylammoniummethysulfat (MTBS) bei 58-61°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A stieg die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse von 13,8 V auf 18,0 V an. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine dichte türkisfarbene Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 4,5 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 477 m²/g).

20

Beispiel 4: Herstellung eines Mg-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Elektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils 9,9 cm²), wobei die Anode aus Magnesium und die Kathode aus Kupfer bestand, wurde eine Mischung aus 47,5 g Diethylformamid, 4,0 g Terephthalsäure, 5,0 g Maleinsäuredimethylester und 1,0 g Methyltributylammoniummethysulfat (MTBS) bei 58-61°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A stieg die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse von 13,8 V auf 18,0 V an. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine hellgraue Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 3,5 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 10,7 m²/g).

40

Beispiel 5: Herstellung eines Cu-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Kupferelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils 9,9 cm²) wurde eine Lösung aus 50,0 g Ethanol, 5,3 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure und 1,0 g Methyltributylammonium-

methylsulfat (MTBS) bei 53-58°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A lag die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse bei 18,0 V bis 20 V. Das Ende der Elektrolyse machte sich durch einen starken Spannungsanstieg auf über 30 V bemerkbar. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine dichte türkisfarbene Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 6,3 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 1260 m²/g).

10

Beispiel 6: Herstellung eines Cu-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Kupferelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils 9,9 cm²) wurde eine Mischung aus 50,0 g Methanol, 1,0 g 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure und 0,3 g Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS) bei 51-54°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,1 A lag die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse stabil bei 6 V. Nach 1,3 h wurde abgebrochen. Es war eine graue Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Die überstehende Lösung war farblos. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, mehrfach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,4 g. Der Niederschlag hatte ein atomares Cu/N/C-Verhältnis von 1:2:12.

25

Beispiel 7: Herstellung eines Co-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszyylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Kobaltelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen: jeweils 9,9 cm²) wurde eine Mischung aus 50 g Methanol, 4,0 g Terephthalsäure und 1,0 g Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS) bei 54-65°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A lag die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse bei 5 V. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine rosafarbene Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 5 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 7 m²/g). Die Elektroden hatten im Laufe der Elektrolyse 1,19 g verloren, was einer Abbaurate von 1,5 F/Mol Co entspricht.

40

Beispiel 8: Herstellung eines Zn-MOF in einer Spaltzelle

In einem N₂-überdeckten 100 ml Glaszylinder mit Heizmantel, Magnetrührer, Innenthermometer und mit zwei planparallel, in 1 cm Abstand angeordneten Zinkelektroden (Dicke ca. 2 mm; zugewandte Flächen jeweils 0,99 cm²) wurde eine Mischung aus 47,5 g Diethylformamid, 4,8 g 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 5,0 g Maleinsäuredimethylester und 1,0 g Methyltributylammoniummethsulfat (MTBS) bei 52-61°C elektrolysiert. Bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 A stieg die Zellspannung im Laufe der Elektrolyse von 12,5 V innerhalb von 3 h allmählich auf 37,0 V an. Nach 4 h wurde abgebrochen. Es war eine dichte gelb-beige Suspension entstanden, die sich zügig absetzte. Der resultierende Niederschlag wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und 2 mal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Der Filterkuchen wurde in einer Stickstoffatmosphäre in eine Glasflasche überführt und am Hochvakuum (bis 5*10⁻⁵ mbar erreicht wurden) aktiviert. Ausbeute: 4,3 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 21 m²/g).

15 **Beispiel 9: Herstellung eines Cu-MOF in einer Plattenstapelzelle**

In einem Elektrolysekreis, bestehend aus einer Kreislaufpumpe, einem Glaskühler zum Temperieren des Elektrolyten, einem Abgaskühler, Messeinrichtungen zur Messung des Durchflusses, der Zellspannung, der Stromdichte und der Temperatur und einer Plattenstapelzelle wurde elektrolysiert. Die Plattenstapelzelle enthielt 5 runde Kupferscheiben mit einer Fläche pro Seite von je 61,9 cm² und einer Dicke von 5 mm. Die Scheiben mit einer zentralen Bohrung von 1,5 cm Durchmesser waren zu einem Stapel angeordnet. Durch Abstandshalter war jede Elektrode durch einen Spalt von 1 mm von den Nachbarelektronen getrennt. Die unterste Elektrode war kathodisch kontaktiert, die oberste anodisch. Die drei mittleren Elektroden hatten jeweils eine kathodische und eine anodische Seite (bipolarer Aufbau). Über die Bodenplatte der Zelle wurde der Elektrolyt durch die zentralen Bohrungen der Platten geleitet und strömte durch die Spalte. Über eine Glashaube, die auf die Bodenplatte fixiert war, wurde der Elektrolyt in den Zellkreis abgeführt und die anodische Kontaktierung bewerkstelligt. Die Anlage war mit Stickstoff inertisiert.

In diesem Zellkreis wurde ein Elektrolyt aus 1075,7 g Methanol, 83,3 g 1,2,3-Benzoltricarbonsäure und 21 g MTBS umgepumpt (130 l/h). Bei einer Stromstärke von 1,3 A und einer Zellspannung von 12,6 bis 19,1 V und einer Temperatur von 20-23°C wurde zweieinhalb Stunden lang elektrolysiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 2 mal mit 50 ml kaltem Methanol gewaschen. Der hellblaue Niederschlag wurde bei 120 °C über Nacht aktiviert, wobei sich die Farbe nach dunkelblau änderte. Ausbeute 43,6 g (Oberfläche nach Langmuir gemäß DIN 66135: 1649 m²/g)

Ein analoger Versuch zu Beispiel 9 in Ethanol als Lösemittel erbrachte ein Produkt mit einer Oberfläche von 1585 m²/g nach Langmuir gemäß DIN 66135 und einer Ausbeute von 15,5 g.

5

Beispiel 11: Herstellung eines Cu-MOF in einer Rohrzelle

Der Elektrolyt, bestehend aus 144,8 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 38 g MTBS und 1867,2 g Methanol, wurde in den Zellkreislauf eingefüllt. Der Zellkreislauf bestand aus 10 einer Rohrzelle, einem Glaskühler, einer Kreiselpumpe und einem Abscheidegefäß unterhalb der Zelle. Die Pumpe förderte den Elektrolyten bzw. die entstehende Suspension im Kreis, wobei sich die Hauptmenge des entstehenden Cu-MOFs im Abscheidegefäß sammelte. Das Abscheidegefäß bestand aus einem 500 ml Volumen fassenden Glasbecher mit Bodenablass. Die Rohrzelle bestand aus einem Edelstahlrohr (Länge: 55 cm, Innendurchmesser: 4,1 cm) mit einer Polypropylenhaube und einem Polypropylenboden. Haube und Boden hatten Öffnungen für die Zu- und Ableitung des im Zellkreislauf zirkulierenden Elektrolyten. Die Haube hatte eine verschraubbare Öffnung, durch die die Kupferanode gasdicht herausragte. Der Boden hatte eine 3 mm starke kreisförmige Vertiefung (Durchmesser entsprechend dem Anodenstab), in der 15 die Anode aufsaß. Die Öffnung der Haube und die Vertiefung des Bodens waren konzentrisch mit dem Querschnitt der Stahlkathode angeordnet und garantierten damit einen ringsum homogenen Abstand zwischen Kathode und Anode. Die Kupferanode bestand aus einem 100 cm langen Kupferstab mit einem Durchmesser von 4 cm, der 20 im Bereich der Stahlkathode verjüngt war. Dort hatte sie einen Durchmesser von 3,7 cm, was einer aktiven Oberfläche von 639 cm² entsprach.

25

Bei einer Stromstärke von 14,5 A und einer Zellspannung von 5,6 bis 5,9 V wurde bis zu einem Stromeinsatz von 1,5 F/(Mol Benzoltricarbonsäure) gefahren. Anschließend wurde stromlos für mehrere Stunden weiter umgepumpt, wobei sich ein großer Teil der 30 MOF-Suspension im Abscheidegefäß sammelte. Auf diese Weise konnten mehrere Batches frischen Elektrolyseeinsatzes hintereinander gefahren werden, ohne dass es zu einer Akkumulation von Festkörper in der Zelle oder im Zellkreis kam.

Die Aufarbeitung dieser MOF-Austräge führt zu durchschnittlich 105 bis 115 g Festkörper pro Ansatz mit Oberflächen, bestimmt nach Langmuir gemäß DIN 66135, im Bereich von 1300 bis 1500 m²/g.

Beispiel 12: Herstellung des Tetrapropylammoniumsalzes der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure

40 Eine methanolische Lösung von 0,35 Mol 1,3,5-Benzoltricarbonsäure pro kg Methanol (7,2 Gew.-%) erreichte bei Zusatz von 0,035 Mol Tetrapropylammoniumhydroxid, 50%-ig in H₂O, eine spezifische Leitfähigkeit von 1,0 mS/cm. 10 Mol% der 1,3,5-Benzol-

tricarbonsäure waren in dieser Lösung zum Monosalz umgesetzt worden. Die Lösung enthielt 7,1 g Wasser, entsprechend 0,7 Gew.%.

5 Beispiel 13: Vergleich erfindungsgemäß hergestellter Cu-MOFs mit konventionell hergestellten Kupfer-MOFs

Zwei auf elektrochemischem Wege hergestellte Cu-MOFs (EMOF-1 und EMOF-2) werden röntgenabsorptionsspektroskopisch untersucht und mit einem Cu-MOF, der 10 nach dem Stand der Technik hergestellt wird (MOF-ST), verglichen.

EMOF-ST wird wie folgt hergestellt:

	Einsatzstoff	Molar	berechnet	experimentell
15	1) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure	0,116 mol	24,4g	24,4g
	2) Ethanol	2,13 mol	98,5g	98,5g
	3) Kupfer(II)-nitrat*2,5 Wasser	0,233 mol	54,3g	54,3g
	4) Wasser, deionisiert	6,94 mol	125,0g	125,0g

- 20 In zwei Autoklavenbecher werden je 12,2g Benzoltricarbonsäure in 49,3g Ethanol unter Rühren suspendiert. In 2 Bechergläser werden je 27,2g Kupfernitrat in 62,5g Wasser gelöst. Die Kupfernitratlösung wird nun in die Bechergläser gefüllt, wobei sich ein hellblaues Gel bildet. Dieses wird 30 Min gerührt, danach werden die Autoklavenbecher geschlossen.
- 25 Die Kristallisation erfolgt bei 110°C über 18 h.
Der Niederschlag wird abfiltriert und 2 mal mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 110 °C getrocknet.

Analytik:

- 30 Oberfläche Langmuir: 1316 m²/g mit N₂/ 77K gemessen

Chemische Analyse:

Cu: 32%

N: 1,1%

- 35 Bei EMOF-1 werden 1788,3 g Methanol, 70,0 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 28,6 g MTBS (60% in Methanol) sowie eine Cu-Elektrode eingesetzt und das EMOF-1 analog zu den vorigen Beispielen erhalten.

Oberfläche Langmuir: 1766 m²/g mit N₂/ 77K gemessen.

Somit sind MOF-ST und EMOF-1 direkt vergleichbar. es zeigt sich dass EMOF-1 über eine größere aktive Oberfläche verfügt.

- 5 EMOF-2 wird analog zu EMOF-1 hergestellt. Hierbei wird jedoch Isophthalsäure eingesetzt. Die nachfolgend näher erläuterte röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung zeigt, dass sich die Spektren der EMOFs vergleichbare Charakteristika in den Spektren aufweisen und sich von MOF-ST dahingehend stark unterscheiden.
- 10 Die Probenpräparation und die anschließenden Messungen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie werden für alle Cu-MOFs unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

Zur Probenvorbehandlung werden alle Proben mit Ethanol auf Polyethylenpresslingen, die einen Durchmesser von 13 mm aufweisen, aufgeschwemmt. Zur Stabilisierung der Proben auf den PE-Presslingen sind diese in Klebeband verpackt worden. Die Messungen der Röntgenabsorptionsspektren sind an der Beamline E4 des HASYLAB am DESY durchgeführt worden. Dieses Gerät ist mit einem Si(111) Doppelkristallmonochromator und einem fokussierenden Spiegel mit Goldbeschichtung ausgerüstet. Zur weiteren Unterdrückung der höheren Harmonischen wird ein mit Gold beschichteter Planspiegel verwendet. Zusätzlich wird bei 60% der maximalen Intensität des Bragg-peaks gemessen, was ein Piezoelement mit Feedbacksteuerung ermöglicht. Für die Messung an der Cu K-Kante werden folgende Argondrücke eingestellt: 1. Ionisationskammer 70 mbar, 2. Ionisationskammer 550 mbar und 3. Ionisationskammer 800 mbar.

- 15 25 Dies entspricht jeweils Absorptionen von 10 % in der ersten, 50 % in der zweiten und nahezu 100 % in der dritten Ionisationskammer. Als Referenz zur Kalibrierung der Energieskala wird eine Kupferfolie zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer mit gemessen.
- 30 Die Messprogramme für die Kupferkante sind:

Energie/eV	Schrittweite /eV	Messzeit/sek.	Kantenlage	x
8820	10	0,5		
8940	0,5	0,5		
9010	0,5	0,5	8979	0,9
10000				

Ab der Energie für die eine Kantenlage angegeben ist, wird in äquidistanten Schritten im k-Raum mit einer Wichtung der Messzeit pro Schritt von k^x , gemessen. Die Probenspektren wurden mehrmals gemessen; ebenso die Referenzproben.

- Die Datenauswertung wurde mit der Software WinXAS 3.1 (Ressler T., J. Synchrotron Radiat., 5 (1998), 118) ausgeführt. Die Datenreduktion erfolgt mit Standardmethoden. Zur Energiekalibrierung wird das E_0 der Referenzfolien, die simultan mit jedem Spektrum mit gemessen werden, herangezogen. Für den hier interessierenden XANES-
- 5 Bereich der Kupferproben werden Polynome 1. Ordnung für den Vorkanten (8.84 keV - 8.94 keV) und 2. Ordnung für den EXAFS Bereich (9.16 keV – 9.98 keV) zum Abzug des Untergrundes verwendet. Es wird auf den Kantenhub normiert. Zur Konvertierung in den k-Raum wird der 2. Wendepunkt auf der Kante des Probenspektrums verwendet. Die μ_0 Anpassung erfolgt mit einer Spline-Funktion (spline7) im Bereich von 1.59 k
- 10 – 13.1 k.

- Ein Vergleich mit dem Modell des Tenorit in der Raumgruppe Cc anhand der EXAFS sowie das Fehlen eines Vorkantenpeaks belegen, dass das Kupfer in allen Proben vierfach planar koordiniert ist. Ein Vergleich der ersten Ableitungen der Kanten der
- 15 Proben zeigt jedoch, dass die nach dem Stand der Technik hergestellte Probe MOF-ST ein zusätzliches Maximum bei etwa 8,9798 keV aufweist. Dies ist in Figur 5 dargestellt. Hierbei bedeuten die Kurven:

— MOF-ST
- - - - EMOF-2
- - - - EMOF-1
- - - - - Tenorit

- 20 Dieses Maximum, was einem Wendepunkt im ursprünglichen Absorptionsspektrum entspricht, ist bei den erfindungsgemäß hergestellten Cu-MOFs nicht vorhanden. Ein Vergleich der Probenspektren mit dem des Tenorits ergibt weiterhin, dass aufgrund der energetisch gleichen Lagen der Kantenstrukturen das Kupfer in den untersuchten Proben zweiwertig vorliegt. Hier ist für die Probe MOF-ST eine etwas niedrigere mittlere
25 Oxidationsstufe aufgrund des zusätzlichen Wendepunktes auf der Kante, nicht auszuschließen.

- Ein Vergleich der Röntgenabsorptionsspektren von erfindungsgemäß hergestellten Kupfer-MOFs im Vergleich zu denen, die nach Stand der Technik hergestellt werden,
30 zeigen deutliche Unterschiede, so dass es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten MOFs um neue Stoffe im Vergleich zu den nach dem Stand der Technik hergestellten MOFs handelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizähnige organische Verbindung, in einem Reaktionsmedium, enthaltend die mindestens eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsmedium mindestens ein Metallion durch Oxidation mindestens einer das entsprechende Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kathodische Wiederabscheidung des mindestens einen Metallions durch mindestens eine der folgenden Massnahmen zumindest teilweise verhindert wird:
 - (i) Verwendung eines Elektrolyten, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt;
 - (ii) Zusatz mindestens einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt;
 - (iii) Einsatz einer Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt gemäß (i) mindestens ein protisches Lösungsmittel enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die kathodische Depolarisation eine Hydrodimerisierung ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Spaltzelle oder Plattenstapelzelle durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Spaltzelle oder Plattenstapelzelle bipolar geschaltet ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsmedium Methanol, Ethanol, Dimethylformamid, Diethylformamid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder eine Eisen und/oder eine Zink enthaltende Anode eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als mindestens zweizähnige organische Verbindung eine aromatische Di-, Tri- und/oder Tetracarbonsäure eingesetzt wird.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsmedium mindestens ein Leitsalz enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Leitsalz als Kationenkomponente ein quaternäres Ammoniumion und als 10 Anionenkomponente ein Alkoxsulfat enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet ist, dass der Feststoffgehalt im Bereich von größer oder gleich 0,5 Gew.-% liegt.
- 15 14. Kristallines poröses metallorganisches Gerüstmaterial, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Gerüstmaterial nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es eine nach DIN 66135 bestimmte spezifische Oberfläche von größer oder gleich $5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 20 25 16. Verwendung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 oder eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, als Speichermedium für mindestens eine Flüssigkeit und/oder mindestens ein Gas.
- 30 17. Verwendung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 oder eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, als Katalysator, Pigment, Sensor, elektrischer Leiter oder Ionenleiter.

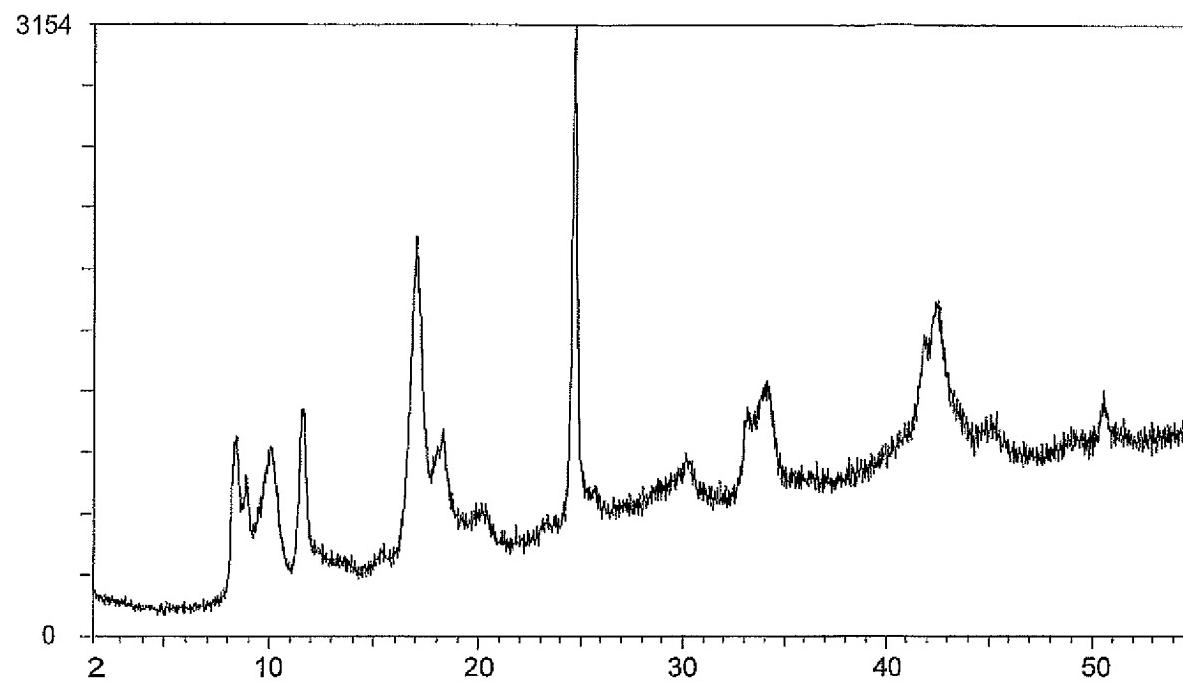
Fig. 1

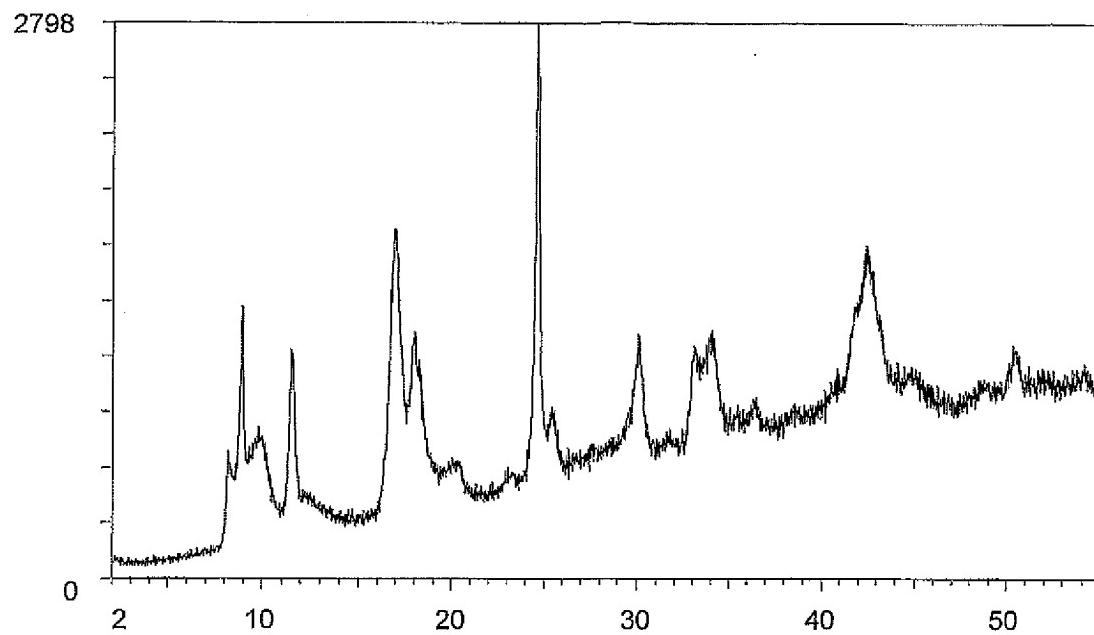
Fig. 2

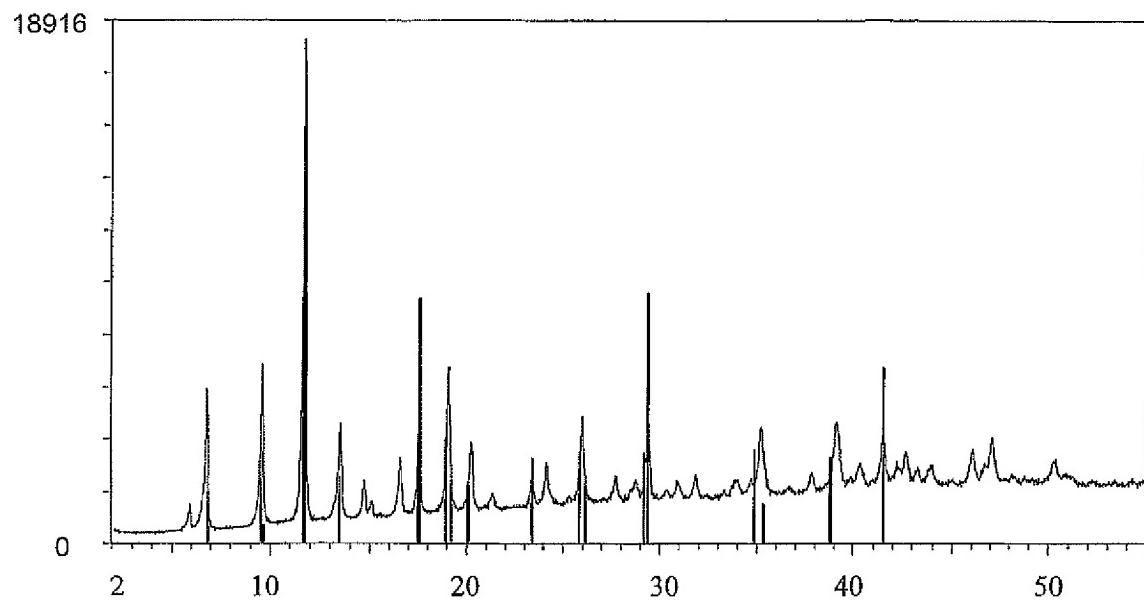
Fig. 3

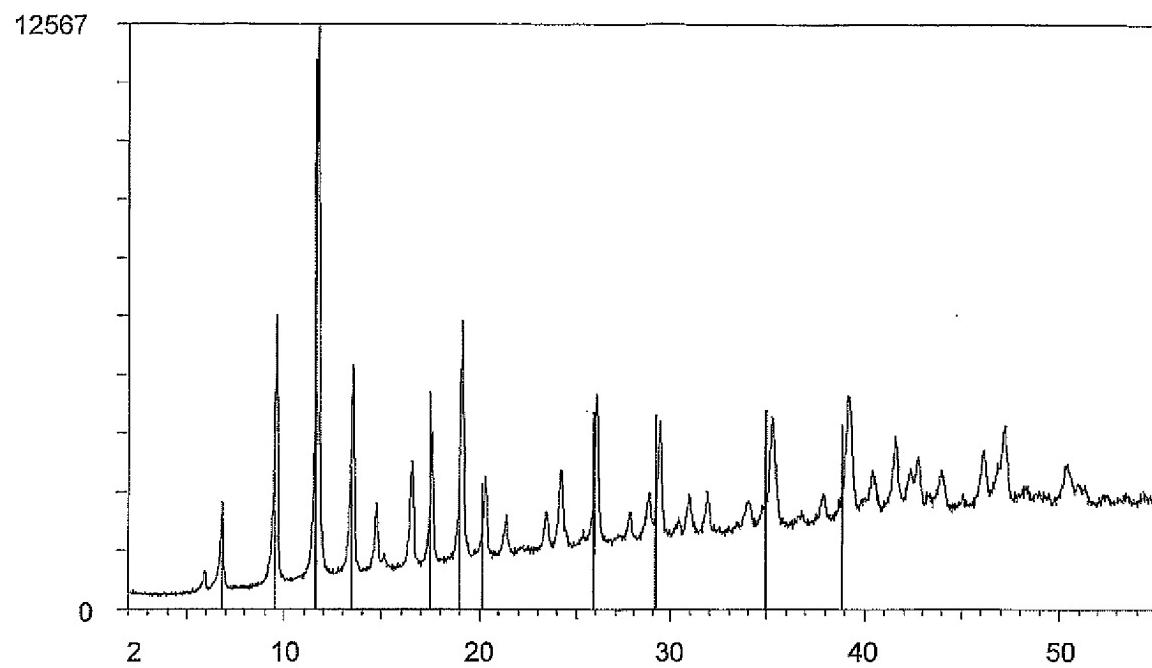
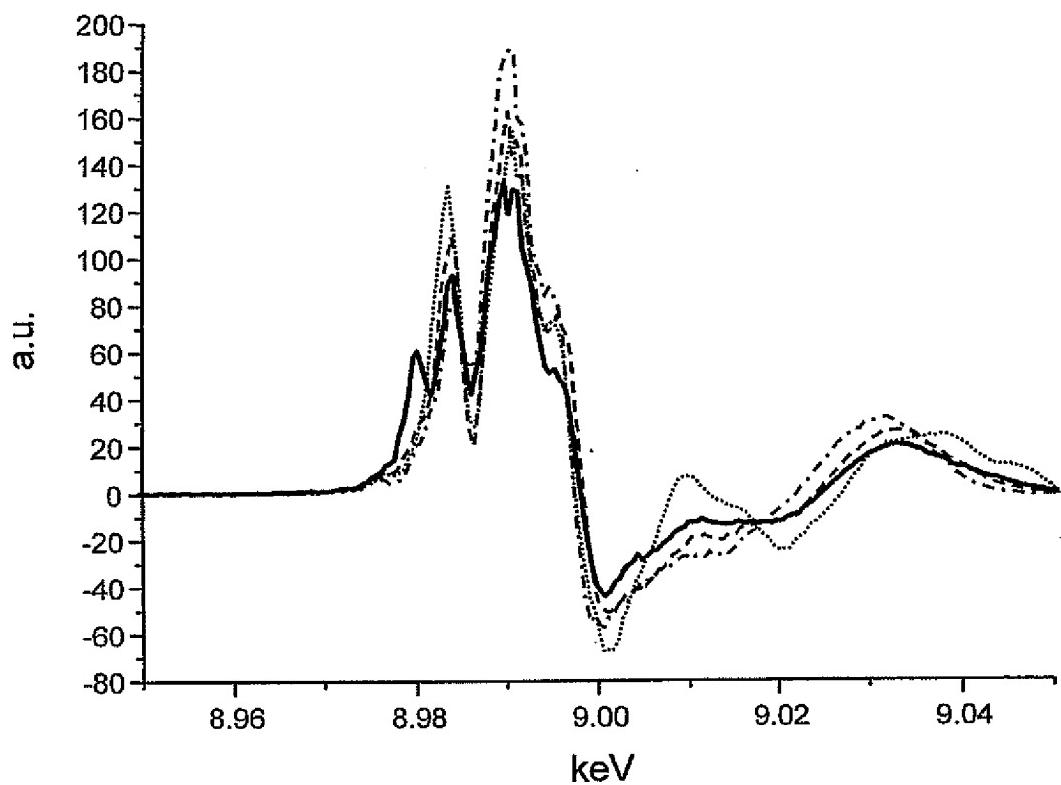
Fig. 4

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/013236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C25B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B C07F F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 202 060 A (STUDIEN KOHLE GMBH, DT; STUDIEN KOHLE GMBH) 3 May 1974 (1974-05-03) page 1, line 1 - line 17 page 4, line 22 - line 25 page 5, line 9 - line 15 page 6 -----	1,8,9
X	FR 2 708 002 A (ASSOUN CHRISTIAN DANIEL; JOLINON MONIQUE; JOLINON DAVID EMMANUEL) 27 January 1995 (1995-01-27) abstract; claims; examples page 1, line 10 - line 15 page 2, line 6 - line 16 page 3, line 22 - line 36 page 17, line 7 - line 13 ----- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 April 2005

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/013236

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	DE 202 10 139 U1 (BASF AG) 12 June 2003 (2003-06-12) abstract; claims; examples page 20, line 24 – page 21, line 3	14-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 227571 A (OSAKA GAS CO LTD), 2 September 1997 (1997-09-02) abstract	1
A	FR 2 389 636 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 1 December 1978 (1978-12-01) abstract; examples page 1, line 38 – page 2, line 4	1
A	WO 02/070526 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUELLER, ULRICH; HESSE, MICHAEL; LOBREE, LISA) 12 September 2002 (2002-09-12) abstract; example 1 page 10, line 14 – line 17	1
A	US 4 599 150 A (MULLIN ET AL) 8 July 1986 (1986-07-08) abstract; examples column 2, line 48 – line 68	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013236

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2202060	A	03-05-1974	AT BE CA CH DE FR GB IT JP JP JP NL SE US US	324352 B 805662 A1 1024466 A1 590342 A5 2349561 A1 2202060 A1 1460026 A 1001583 B 939810 C 49086328 A 53018016 B 7313667 A , B, 399721 B 3964983 A 4104140 A	25-08-1975 04-04-1974 17-01-1978 15-08-1977 25-04-1974 03-05-1974 31-12-1976 30-04-1976 30-01-1979 19-08-1974 13-06-1978 09-04-1974 27-02-1978 22-06-1976 01-08-1978
FR 2708002	A	27-01-1995	WO FR	9623089 A1 2708002 A1	01-08-1996 27-01-1995
DE 20210139	U1	12-06-2003	US CA WO EP	2003148165 A1 2391755 A1 03064030 A1 1471997 A1	07-08-2003 01-08-2003 07-08-2003 03-11-2004
JP 09227571	A	02-09-1997	NONE		
FR 2389636	A	01-12-1978	DE AT AT BE CA CH DK FR GB IE IT JP JP JP LU MX NL US	2720165 B1 366390 B 321778 A 866695 A1 1102273 A1 635131 A5 192378 A , B, 2389636 A1 1562079 A 46752 B1 1096255 B 1032958 C 53137936 A 55024507 B 79587 A1 147557 A 7804798 A , B, 4173517 A	18-05-1978 13-04-1982 15-08-1981 01-09-1978 02-06-1981 15-03-1983 06-11-1978 01-12-1978 05-03-1980 07-09-1983 26-08-1985 20-02-1981 01-12-1978 30-06-1980 03-11-1978 14-12-1982 07-11-1978 06-11-1979
WO 02070526	A	12-09-2002	DE CA CN WO EP JP MX US ZA	10111230 A1 2440114 A1 1494546 A 02070526 A1 1373277 A1 2004534737 T PA03007873 A 2004097724 A1 200306959 A	19-09-2002 12-09-2002 05-05-2004 12-09-2002 02-01-2004 18-11-2004 02-04-2004 20-05-2004 06-09-2004
US 4599150	A	08-07-1986	DE EP GB	3366927 D1 0108469 A1 2125795 A , B	20-11-1986 16-05-1984 14-03-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4599150	A	JP 59047388 A	17-03-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013236

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25B3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25B C07F F17C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	FR 2 202 060 A (STUDIEN KOHLE GMBH, DT; STUDIEN KOHLE GMBH) 3. Mai 1974 (1974-05-03) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 17 Seite 4, Zeile 22 - Zeile 25 Seite 5, Zeile 9 - Zeile 15 Seite 6	1,8,9
X	FR 2 708 002 A (ASSOUN CHRISTIAN DANIEL; JOLINON MONIQUE; JOLINON DAVID EMMANUEL) 27. Januar 1995 (1995-01-27) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Seite 1, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 2, Zeile 6 - Zeile 16 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 36 Seite 17, Zeile 7 - Zeile 13	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

V Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. April 2005

06/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013236

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	DE 202 10 139 U1 (BASF AG) 12. Juni 2003 (2003-06-12) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Seite 20, Zeile 24 - Seite 21, Zeile 3	14-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 227571 A (OSAKA GAS CO LTD), 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung	1
A	FR 2 389 636 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 1. Dezember 1978 (1978-12-01) Zusammenfassung; Beispiele Seite 1, Zeile 38 - Seite 2, Zeile 4	1
A	WO 02/070526 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUELLER, ULRICH; HESSE, MICHAEL; LOBREE, LISA) 12. September 2002 (2002-09-12) Zusammenfassung; Beispiel 1 Seite 10, Zeile 14 - Zeile 17	1
A	US 4 599 150 A (MULLIN ET AL) 8. Juli 1986 (1986-07-08) Zusammenfassung; Beispiele Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 68	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2202060	A	03-05-1974	AT BE CA CH DE FR GB IT JP JP JP NL SE US US	324352 B 805662 A1 1024466 A1 590342 A5 2349561 A1 2202060 A1 1460026 A 1001583 B 939810 C 49086328 A 53018016 B 7313667 A ,B, 399721 B 3964983 A 4104140 A	25-08-1975 04-04-1974 17-01-1978 15-08-1977 25-04-1974 03-05-1974 31-12-1976 30-04-1976 30-01-1979 19-08-1974 13-06-1978 09-04-1974 27-02-1978 22-06-1976 01-08-1978
FR 2708002	A	27-01-1995	WO FR	9623089 A1 2708002 A1	01-08-1996 27-01-1995
DE 20210139	U1	12-06-2003	US CA WO EP	2003148165 A1 2391755 A1 03064030 A1 1471997 A1	07-08-2003 01-08-2003 07-08-2003 03-11-2004
JP 09227571	A	02-09-1997	KEINE		
FR 2389636	A	01-12-1978	DE AT AT BE CA CH DK FR GB IE IT JP JP JP LU MX NL US	2720165 B1 366390 B 321778 A 866695 A1 1102273 A1 635131 A5 192378 A ,B, 2389636 A1 1562079 A 46752 B1 1096255 B 1032958 C 53137936 A 55024507 B 79587 A1 147557 A 7804798 A ,B, 4173517 A	18-05-1978 13-04-1982 15-08-1981 01-09-1978 02-06-1981 15-03-1983 06-11-1978 01-12-1978 05-03-1980 07-09-1983 26-08-1985 20-02-1981 01-12-1978 30-06-1980 03-11-1978 14-12-1982 07-11-1978 06-11-1979
WO 02070526	A	12-09-2002	DE CA CN WO EP JP MX US ZA	10111230 A1 2440114 A1 1494546 A 02070526 A1 1373277 A1 2004534737 T PA03007873 A 2004097724 A1 200306959 A	19-09-2002 12-09-2002 05-05-2004 12-09-2002 02-01-2004 18-11-2004 02-04-2004 20-05-2004 06-09-2004
US 4599150	A	08-07-1986	DE EP GB	3366927 D1 0108469 A1 2125795 A ,B	20-11-1986 16-05-1984 14-03-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4599150	A	JP 59047388 A	17-03-1984